



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Algoritmos de Monte Carlo: Eficiência,
adequabilidade e comparação**

Alexandra Valentim

Orientador: *Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer*
Coorientador: *Prof. Dr. Carlos Eduardo Fiore*

— Maio de 2015 —



Algoritmos de Monte Carlo: Eficiência, adequabilidade e comparação

TESE DE DOUTORADO

2015

Alexandra Valentim

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal do Paraná,
como parte dos requisitos para obtenção do título
de Doutor em Ciências - Dr. - (Física).

— Curitiba-PR —

V155a

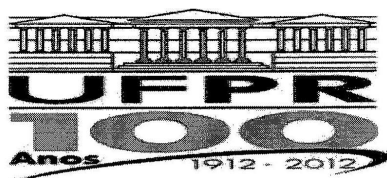
Valentim, Alexandra
Algoritmos de Monte Carlo : eficiência, adequabilidade e comparação/
Alexandra Valentim. – Curitiba, 2015.
102 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-graduação em Física, 2015.

Orientador: Gilberto Medeiros Kremer – Co-orientador: Carlos Eduardo
Fiore.
Bibliografia: p. 99-102.

1. Método de Monte Carlo. 2. Algoritmos. 3. Otimização matemática (não
linear). I. Universidade Federal do Paraná. II. Kremer, Gilberto Medeiros. III.
Fiore, Carlos Eduardo. IV. Título.

CDD: 519.62



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br


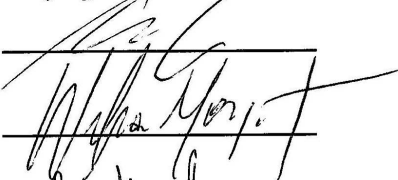



ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

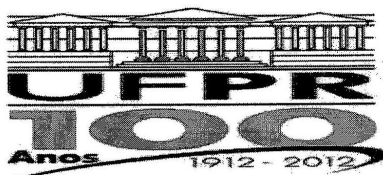
Algoritmos de Monte Carlo: Eficiência, adequabilidade e comparação.

ALUNA

ALEXANDRA VALENTIM

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 08 de maio de 2015, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu aprovar a candidata com o conceito global 7.0

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Carlos Eduardo Fiore dos Santos (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Marcos Gomes Eleutério da Luz (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Wilson Marques Junior (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Joao Antonio Plascak (UFMG)		<u>A</u>
Prof. Dr. David Paul Landau (UGA/EUA)		<u>A</u>



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado da aluna ALEXANDRA VALENTIM, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: "Algoritmos de Monte Carlo: Eficiência, adequabilidade e comparação".

Curitiba, 08 de maio de 2015.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fiore dos Santos
(UFPR)

Prof. Dr. Marcos Gomes Eleutério da Luz
(UFPR)

Prof. Dr. Wilson Marques Junior
(UFPR)

Prof. Dr. Joao Antonio Plascak
(UFMG)

Prof. Dr. David Paul Landau
(UGA/USA)

Assinatura

Aos meus pais.

Humildade

Senhor, fazei com que eu aceite minha pobreza tal como sempre foi.
Que não sinta o que não tenho. Não lamente o que podia ter e se perdeu por caminhos errados e nunca mais voltou.
Dai, Senhor, que minha humildade seja como a chuva desejada caindo mansa, longa noite escura numa terra sedenta e num telhado velho.
Que eu possa agradecer a Vós, minha cama estreita, minhas coisinhas pobres, minha casa de chão, pedras e tábuas remontadas. E ter sempre um feixe de lenha debaixo do meu fogão de taipa, e acender, eu mesma, o fogo alegre da minha casa na manhã de um novo dia que começa. *(Cora Coralina)*

Agradecimentos

À Deus, por me guiar por caminhos infinitamente melhores do que eu possa desejar.

À minha família, principalmente meus pais, Alexandrina e João Valentim, por serem meus exemplos, minha força motriz por e confiarem em minha capacidade mais do que eu mesma.

Ao professor Gilberto Kremer pelo por me abrir as portas para o Programa de Pós-graduação em Física da UFPR, instituição que deu suporte em todas as etapas do curso de doutorado.

Ao professor Carlos Fiore, por ser mais que um coorientador, ao partilhar comigo seu trabalho e por sempre insistir para que eu seja uma pesquisadora melhor.

Ao professor David P. Landau, pela oportunidade de trabalhar sobre sua supervisão no Center for Simulational Physics da Universidade da Georgia.

Aos colaboradores e colegas Shan-Ho Tsai e Julio Rocha, pelas frutíferas conversas e pela ajuda para implementar o algoritmo REWL bidimensional.

Ao sempre presente professor Alberto Arruda e ao professor Paulo Lana Martins por confiarem em mim e me recomendarem.

Aos amigos que encontrei nas minhas andanças por aí, que me ajudaram, me divertiram, e aqueles que caminharam comigo. Principalmente à Clarice e sua família.

À CAPES, pelo suporte à pesquisa através dos programas DE e PDSE.

Resumo

Algoritmos de Monte Carlo: eficiência, adequabilidade e comparação

Alexandra Valentim

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Fiore

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências - Dr.Sc. - (Física).

Nessa tese apresentamos os principais resultados da análise de duas diferentes abordagens para simulações de Monte Carlo. Ambos os métodos são amplamente empregados em estudo de transições de fase em sistemas com superfícies de energia livre complexas. Na primeira parte desse trabalho consideramos o algoritmo *Simulated-Tempering*, que é um algoritmo para simulação serial (utiliza apenas uma unidade de processamento no processo de amostragem do sistema). Consideramos transições de primeira e segunda ordem para diferentes sistemas físicos caracterizados pelos modelos Blume-Emery-Griffiths, Blume-Capel, e Bell-Lavis. Analisamos a performance das simulações e propomos procedimentos para escolha dos parâmetros que otimizem os resultados. Na segunda parte do trabalho, adotamos uma abordagem para computação paralela, ou seja, o processo de amostragem faz uso de múltiplos processadores, permitindo comunicação entre eles. Implementamos uma versão multidimensional para o algoritmo *Replica-Exchange* Wang-Landau para explorar o espaço de fase do modelo de Ising bidimensional.

Palavras-chave: métodos de Monte Carlo para ensembles generalizados, algoritmo *Simulated-Tempering*, algoritmo *Replica-Exchange* Wang-Landau.

Áreas do conhecimento: matéria condensada, física estatística, simulação computacional.

Abstract

Monte Carlo algorithms : efficiency, suitability and comparison

Alexandra Valentim

Advisor: Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer

Co-Advisor: Prof. Dr. Carlos Eduardo Fiore

Abstract of Thesis presented to Graduate Program in Physics of the Federal University of Parana, as a partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Science - Dr.Sc. - (Physics).

In this thesis we present the main results of two different approaches to Monte Carlo simulations. Both methods are widely used to study phase transitions in systems with complex free energy surfaces. In the first part of this work we consider the Simulated-Tempering algorithm, which is an algorithm for serial simulation (only one computing core is used during process of sampling the system). We considered first and second order transitions to different physical systems characterized by Blume-Emery-Griffiths, Blume-Capel, and Bell-Lavis models. We analyze the simulation's performance and propose procedures for choosing the simulation's parameters which optimize the results. In the second part, we consider an approach to parallel computing, i.e., the sampling process uses multiple processors allowing communication between them. We implemented a multidimensional version for the Replica-exchange Wang-Landau algorithm to explore the phase space two-dimensional Ising model.

Keywords: Monte Carlo methods for generalized ensembles, *Simulated-Tempering* algorithm, *Replica-Exchange* Wang-Landau algorithm.

Knowledge Areas: condensed matter, statistical physics, computer simulation.

Conteúdo

1	Introdução	11
2	Aspectos gerais das transições de fase e fenômenos críticos	15
2.1	Transições de fase de primeira e segunda ordem	15
2.2	Relações de escala para transições de fase contínuas	17
2.3	Teoria de escala na coexistência de fases	20
3	Simulações de Monte Carlo em mecânica estatística	23
3.1	Algoritmo de Metropolis	24
3.2	Simulações próximo às transições de fase	26
3.3	Algoritmos para ensembles generalizados	29
4	Modelos e diagramas de fases	32
4.1	Modelo de Blume-Emery-Griffiths (BEG)	32
4.2	Modelo de Bell-Lavis (BL)	35
5	Importância da escolha das temperaturas no algoritmo Simulated-Tempering	38
5.1	Algoritmo Simulated-Tempering	39
5.2	Método numérico para o cálculo dos pesos	40
5.3	Critérios para a escolha das temperaturas	43
5.4	Conclusões	60
6	Considerações sobre o Algoritmo Simulated-Tempering	61
6.1	Conjunto ótimo de temperaturas	62
6.2	Analisando pesos aproximados	72
6.3	Conclusões	82

7	Algoritmo Replica-Exchange Wang-Landau (REWL)	83
7.1	Algoritmo Wang-Landau bidimensional	84
7.2	Replica-Exchange Wang-Landau em duas dimensões	86
7.3	Resultados para o modelo de Ising bidimensional	90
7.4	Conclusões	93
8	Conclusões	94

Capítulo 1

Introdução

Em muitas áreas do conhecimento é comum o uso de amostragens estatísticas para obter informações sobre um dado sistema de interesse. Uma maneira bastante conhecida de aplicação dessas técnicas são as pesquisas de opinião, usadas com finalidades diversas, como por exemplo, conhecer as intenções de votos em campanhas eleitorais, ou a aceitação de um dado produto pelos consumidores. Os resultados dessas investigações serão mais confiáveis quanto mais eficazes elas forem para ouvir os indivíduos nos diferentes grupos representantes das diversas opiniões.

No contexto das simulações numéricas, os métodos de Monte Carlo [1, 2] formam uma ampla classe de algoritmos que usam tais técnicas em recursos computacionais. Proposto como uma alternativa para tratar sistemas com muitos corpos com alto grau de liberdade, o método se especializou e se disseminou por diversos campos das ciências, tendo em vista problemas de muitas partículas envolverem o cálculo de integrais ou somas (função de partição por exemplo), que em muitos casos não tem solução analítica.

O cálculo da função de partição canônica, a partir da soma sobre todas as configurações microscópicas do sistema, é um dos problemas básicos de Mecânica Estatística de equilíbrio [3]. No entanto, embora seja possível encontrarmos uma expressão analítica para sistemas não interagentes, o seu cálculo para o caso de sistemas interagentes não é em geral possível. Isso torna a obtenção das propriedades termodinâmicas um problema bastante

complicado. Por conta disto, além do inegável avanço dos computadores nos últimos anos, simulações numéricas tornaram-se uma das ferramentas amplamente utilizadas.

A primeira publicação de um algoritmo bem sucedido dessa classe data de 1953 e ficou conhecida como algoritmo de Metropolis [4]. Essa abordagem introduz a ideia de amostragem por importância, ou seja, as configurações do espaço de fases são geradas levando em consideração sua relevância estatística. Assim, a dinâmica da simulação percorre, aleatoriamente, o espaço de fases do sistema e calcula-se médias das grandezas físicas de interesse, em lugar de resolver as equações de movimento do sistema.

Essa dinâmica deve ser bastante eficiente, no sentido de evitar somas sobre todas as configurações possíveis, o que seria impraticável na maioria dos problemas de física estatística. No entanto, as simulações com o algoritmo Metropolis e outros que utilizam amostragem por importância, também apresentam limitações. Como, por exemplo, dificuldades em amostrar espaços de fase com superfícies de energia livre acentuadas. Ou ainda, a dinâmica lenta na emergência das transições de fase, devido ao aumento da correlação entre configurações [1, 5] .

Uma diversidade de métodos numéricos foram propostos para contornar tais dificuldades, citamos como exemplo, os algoritmos de aglomerados [6, 7] e algoritmos multicanônicos [8, 9]. No primeiro caso, a geração das configurações se dá por meio de alterações “não locais”, de forma que aglomerados de diferentes tamanhos são modificados (ao invés de uma unidade, como no algoritmo de Metropolis). No entanto, este método é muito especializado, no sentido de cada sistema requer um algoritmo próprio, que gere as configurações importantes de acordo com seu diagrama de fases.

Algoritmos multicanônicos [8, 9] também foram propostos com o intuito de contornar as dificuldades do algoritmo de Metropolis ao cruzar “regiões” separadas por altas barreiras de energia livre. Neste caso, uma distribuição multicanônica que não possui barreiras tão pronunciadas, torna o acesso as diferentes regiões do espaço de fases mais frequente. A distribuição canônica original é reobtida após um processo de repesagem. Por conta disto, o estudo para tamanhos de sistemas grandes torna-se complicado.

Os métodos como *Parallel-Tempering* (PT) [10] e *Simulated-Tempering*

(ST) [11] também têm sido comumente utilizados para sistemas com configurações separadas por “altas barreiras entrópicas”, tendo em vista sua relativa simplicidade e generalidade, quando comparados com as alternativas mencionadas acima. Em ambos os casos, a “informação” de altas temperaturas é usada para percorrer um caminho ergódico em baixas temperaturas. A idéia principal desses algoritmos é que, em altas temperaturas, é mais fácil percorrer um caminho ergódico no espaço de fase, por evitar que a simulação fique presa em mínimos locais. No algoritmo do PT, as configurações entre diferentes temperaturas são trocadas, ao passo que no ST a temperatura torna-se uma variável dinâmica, podendo ter seu valor modificado periodicamente. No entanto, as temperaturas bem como seu número precisam ser escolhidos de forma apropriada a assegurarmos sua eficiência.

Outra alternativa para simularmos sistemas com superfícies de energia livre complexas são os algoritmos que possibilitam a obtenção de médias termodinâmicas a partir da densidade de estados do sistema [8, 9, 12]. Uma das vantagens desses algoritmos em relação aos que usam amostragem por importância, é que a densidade de estados é uma grandeza independente da temperatura. Assim, uma vez obtida a densidade de estados, é possível obtermos as quantidades termodinâmicas em qualquer temperatura ou parâmetro de controle da transição. O algoritmo Wang-Landau (WL) [12] tornou-se um dos principais exemplos de método desta categoria. Ele tem sido usado com sucesso em diferentes tipos de sistemas [13, 14, 15, 16], dentre eles gases de rede, sistema de spins, sistemas contínuos e poliméricos [17, 18]. Atualmente, um dos desafios para melhorar a performance do algoritmo tem sido sua generalização para o uso em computação paralela.

Nesse sentido, um eficiente esquema de paralelização do algoritmo WL têm-se mostrado escalável para centenas de unidades de processamento (CPU do inglês *central processor unit*) [19, 20, 21, 22]. Este esquema combina as vantagens dos algoritmos Wang-Landau e Replica-Exchange, e vem sendo chamado de Replica-Exchange Wang-Landau (REWL). Nesta abordagem é possível dividir o espaço de parâmetros do sistema para ser simulado em diferentes CPUs, e ainda executar um passeio aleatório ao longo de todo o espaço de parâmetros, assegurando a ergodicidade da simulação. Isso aumenta a performance das simulações e possibilita explorar sistemas maiores

e mais complexos que nas simulações com a versão original do algoritmo WL.

Com estas ideias em mente, nesta tese de doutorado consideramos o estudo sobre a performance de diferentes algoritmos, dentre eles o ST e o método de REWL. No primeiro caso, consideramos um estudo bastante detalhado sobre a influência de diferentes ingredientes, dentre eles, o número e o conjunto de temperaturas bem como os pesos associados a cada temperatura. Na segunda parte, generalizamos o método REWL para explorar espaços de fase multidimensionais.

Esta tese está estruturada da seguinte forma: No Capítulo 2, faremos uma descrição geral sobre transições de fase e fenômenos críticos. No Capítulo 3, discutiremos aspectos das simulações com algoritmos de Monte Carlo. O Capítulo 4, contém uma descrição dos modelos que serão usados nas simulações com o algoritmo ST. Nos capítulos 5 e 6, faremos o estudo sobre o *Simulated Tempering*, considerando os aspectos acima mencionados. Em seguida, no Capítulo 7, mostraremos a generalização do método do REWL e finalmente, as conclusões e perspectivas são apresentadas no Capítulo 8.

Capítulo 2

Aspectos gerais das transições de fase e fenômenos críticos

As transições de fase podem ser observadas em uma enorme variedade de sistemas, como por exemplo, fluidos complexos, sistemas magnéticos, ligas semicondutoras e outros. Embora elas sejam um fenômeno macroscópico, sua origem está nas interações entre as muitas partículas que compõem o sistema. Longe da transição as propriedades termodinâmicas do sistema podem ser bem descritas por funções bem comportadas. Por outro lado, na transição de fase, o comportamento é singular, apresentando divergências e descontinuidades.

Neste capítulo descreveremos os principais aspectos das transições de fase. A título de ilustração, consideraremos o modelo de Ising [23], um dos modelos mais simples (porém não trivial), que apresenta transição de fase. Uma vez que o modelo apresenta solução exata, ele também serve como uma referência importante para testar a acurácia dos algoritmos.

2.1 Transições de fase de primeira e segunda ordem

Conforme mencionamos, as transições de fase podem ser caracterizadas por singularidades nas derivadas dos potenciais termodinâmicos. Quando a

descontinuidade ocorre nas primeiras derivadas do potencial termodinâmico, a transição é de primeira ordem. No caso da primeira derivada ser contínua, mas a segunda derivada ser descontínua ou apresentar uma divergência, a transição é denominada contínua ou de segunda ordem. Alternativamente, podemos caracterizar a transição de fase por meio do conceito de parâmetro de ordem. Ele é definido de forma que seja nulo numa fase e diferente de zero em outra. No caso de uma transição descontínua, o parâmetro de ordem sofre um salto, enquanto no caso de uma transição de segunda-ordem, seu anulamento é contínuo [24].

A seguir, vamos ilustrar os conceitos acima sobre transições de fase no modelo de Ising. Ele é definido numa rede regular, onde a cada vértice (sítio da rede) possui um momento magnético (spin), que pode estar (na versão mais simples) em apenas duas direções definidas. Spins vizinhos interagem por meio de uma energia local que vale $-J$ e J sempre que são paralelos e anti-paralelos, respectivamente. Matematicamente, isto equivale a cada sítio ser atribuído pela variável $\sigma_i = \pm 1$, de forma que a Hamiltoniana do modelo é dada por

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i, \quad (2.1)$$

onde $\langle ij \rangle$ indica uma soma sobre primeiros vizinhos e a segunda soma é realizada sobre todos os N sítios, sendo H um campo externo aplicado. Em baixas temperaturas, o sistema exibe magnetização espontânea, isto é, ordenamento ferromagnético a campo nulo. Para temperaturas maiores que um valor bem definido T_c , o sistema se comporta como um paramagneto, isto é, o sistema não apresenta magnetização espontânea e os spins se alinham com o campo externo aplicado.

A figura 2.1 mostra o diagrama de fases para o modelo de Ising. Na ausência do campo magnético externo as duas fases ordenadas (ferromagnéticas) são separadas por uma linha de transição de primeira ordem (ou coexistência de fases) que termina no ponto crítico T_c . Ao longo da curva de coexistência, as fases ordenadas tem a mesma energia livre e magnetizações iguais em modulo, mas com sinais contrários. Numa rede quadrada, o ponto crítico é conhecido exatamente e ocorre em $k_B T_c / J = 2 / [\ln(1 + \sqrt{2})]$.

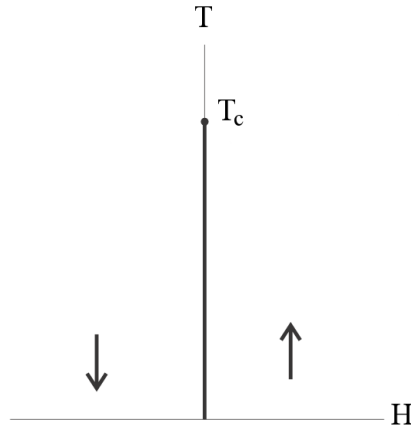


Figura 2.1: Diagrama de fase do modelo de Ising ferromagnético em função do campo H e da temperatura T . A curva de coexistência de fases, a campo nulo, é indicada ao longo do eixo das temperaturas e termina no ponto crítico T_c .

Acima da temperatura crítica a magnetização varia suavemente enquanto o sistema cruza o eixo das temperaturas, sem nenhuma transição de fases. No entanto, abaixo de T_c , a magnetização varia descontinuamente em resposta a H . Por esta razão, as transições de fase também podem ser caracterizadas pela variação do parâmetro de ordem sob a ação de um campo externo. Ou seja, em uma transição de fase contínua, o parâmetro de ordem varia continuamente enquanto o sistema passa de uma fase para outra. Já em uma transição descontínua, o parâmetro de ordem sofre mudança abrupta entre uma fase e outra.

2.2 Relações de escala para transições de fase contínuas

O comportamento do parâmetro de ordem, assim como de outras quantidades termodinâmicas, possuem um caráter universal na vizinhança do ponto crítico. Isto é, grandezas termodinâmicas análogas, de sistemas diferentes, exibem um comportamento singular caracterizados por relações de escalas bem definidas [25]. Nessa região, o comportamento das variáveis termodinâmicas podem ser calculados a partir da parte singular da energia livre do

sistema.

As relações de escala para o calor específico C_v , magnetização m e suscetibilidade χ a campo nulo, por exemplo, são escritas como:

$$C_v \sim |\epsilon|^{-\alpha}, \quad (2.2)$$

$$m \sim |\epsilon|^\beta, \quad (2.3)$$

$$\chi \sim |\epsilon|^{-\gamma}, \quad (2.4)$$

onde α , β e γ são os expoentes críticos associados e $\epsilon = (T - T_c)/T_c$. Verifica-se muitas vezes que os expoentes críticos, calculados para diferentes sistemas apresentam o mesmo valor. Isto sugere que os expoentes críticos não dependem dos detalhes sobre as interações, mas de ingredientes mais genéricos, dentre eles a dimensão do sistema, simetria do parâmetro de ordem, alcance das interações e outros.

As divergências das grandezas numa transição de segunda ordem podem ser entendidas por meio do conceito de comprimento de correlação ξ , que é uma medida do tamanho dos aglomerados do sistema. Fora da criticalidade, os aglomerados são de tamanho finito, consistente com o decaimento exponencial da função de correlação com a distância entre os sítios, à medida a distância entre os mesmos aumenta. Por outro lado, na criticalidade ξ diverge, revelando a existência de aglomerados de todos os tamanhos, em consistência com uma divergência algébrica da função de correlação entre duas partículas

$$\xi \sim |\epsilon|^{-\nu}, \quad (2.5)$$

sendo ν o expoente crítico associado.

Na figura 2.2 ilustramos essas características para o modelo de Ising, a campo nulo, em uma rede quadrada finita. Em altas temperaturas ($T > T_c$), praticamente não existem correlações entre spins. Embora as interações entre os momentos magnéticos sejam de curto alcance (por exemplo, estendendo-se apenas a momentos vizinhos), no ponto crítico, o fato do comprimento de correlação ser infinito, faz com que spins distantes possam sofrer a influência um do outro.

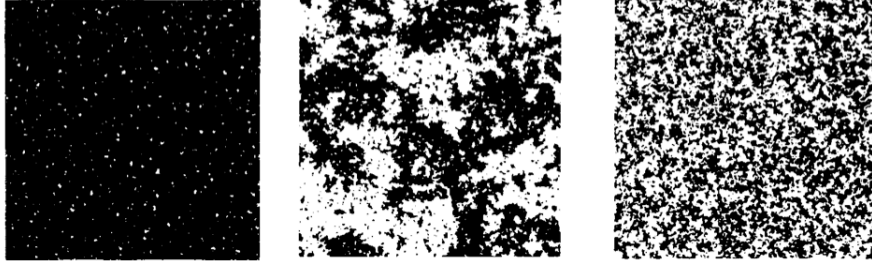


Figura 2.2: Configurações típicas dos spins para o modelo de Ising bidimensional na rede quadrada: (esquerda) $T < T_c$; (centro) $T = T_c$; (direita) $T > T_c$. Extraído da referência [1]

Do ponto de vista numérico, uma a vez que as transições de fase acontecem apenas no limite termodinâmico, um aspecto importante no estudo dos fenômenos críticos é compreender como extrapolar os resultados a partir de sistemas finitos. A hipótese de escala para transições de fase contínuas em sistemas finitos tem base na divergência do comprimento de correlação.

Como a divergência de ξ ocorre no limite termodinâmico, para sistemas finitos é razoável supor que ξ seja da ordem do tamanho linear do sistema (L), isto é $\xi \sim L$. Substituindo esta relação na equação 2.5 temos que

$$T_c^L = T_c^\infty + aL^{-1/\nu}, \quad (2.6)$$

implicando que na medida que aumentamos L , o ponto pseudo-crítico T_c^L (obtido a partir do sistema finito) aproxima-se do verdadeiro ponto crítico T_c^∞ de acordo com a relação de escala $aL^{-1/\nu}$. Com essa relação, é possível extrapolar os resultados a partir de sistemas finitos para descrever o comportamento das grandezas no limite termodinâmico.

Podemos por exemplo usar ξ na equação 2.5 para eliminar a dependência em $|\epsilon|$ nas equações 2.2, 2.3 e 2.4. Dessa forma, obtemos na criticalidade as relações de escala para o calor específico, magnetização e suscetibilidade a campo nulo, para sistemas finitos:

$$C_v \sim L^{\alpha/\nu}, \quad (2.7)$$

$$m \sim L^{-\beta/\nu}, \quad (2.8)$$

$$\chi \sim L^{\gamma/\nu}. \quad (2.9)$$

Analogamente, pode-se escrever todas as outras relações de escalas definidas com relação ao ponto crítico.

2.3 Teoria de escala na coexistencia de fases

Para transições de fase descontínuas, contudo, o comprimento de correlação não diverge e teorias alternativas precisam ser consideradas. Aqui, ilustraremos uma técnica usada para localizar o ponto de coexistência nas transições que ocorrem a baixas temperaturas [26]. Nesse regime as transições são marcadas por descontinuidades acentuadas nas propriedades termodinâmicas, dentre elas o parâmetro de ordem. Nessa abordagem, as propriedades termodinâmicas são representadas de uma forma genérica, que possibilita a extrapolação dos resultados para sistemas infinitos.

O primeiro passo dessa técnica consiste em escrever a função de partição como uma soma sobre as \mathcal{N} fases coexistentes:

$$Z = \sum_n^{\mathcal{N}} \alpha_n \exp[-V f_n / k_B T], \quad (2.10)$$

onde f_n é a energia livre por volume V de uma dada fase n com degenerescência α_n [27]. Em seguida, escreve-se a expressão para um parâmetro de ordem genérico \mathcal{W} , tomando a derivada da função de partição com relação ao parâmetro de controle da transição H :

$$\mathcal{W} = -\frac{k_B T}{V} \frac{\partial}{\partial H} \ln[Z] \quad (2.11)$$

onde, no caso de um sistema magnetico H é o campo externo aplicado e \mathcal{W} corresponde a magnetização espontânea.

Para exemplificar, vamos considerar o modelo de Ising ao longo da linha de coexistência em baixas temperaturas. Nesse caso a função de partição, a partir da equação 2.10, torna-se

$$Z \approx e^{-V f_+ / k_B T} + e^{-V f_- / k_B T}, \quad (2.12)$$

onde f_+ e f_- representam as energias livres das duas fases ordenadas.

Tomando a derivada da função de partição com relação ao campo externo, obtém-se a seguinte expressão para magnetização:

$$\mathcal{W} \approx \frac{\frac{\partial f_+}{\partial H} e^{-Vf_+/k_B T} + \frac{\partial f_-}{\partial H} e^{-Vf_-/k_B T}}{e^{-Vf_+/k_B T} + e^{-Vf_-/k_B T}}, \quad (2.13)$$

onde observamos que a dependência em V está contida apenas nas exponenciais. Como no ponto de coexistência a energia livre é igual para as duas fases ($f_-^* = f_+^*$) de forma que as exponenciais da equação se cancelam e temos:

$$\mathcal{W}^* \approx \frac{1}{2} \left[\frac{\partial f_+^*}{\partial H} + \frac{\partial f_-^*}{\partial H} \right], \quad (2.14)$$

Podemos observar que essa expressão independe de V , e como consequência, as isotermas do parâmetro de ordem, descritas pela equação 2.3, se cruzam no ponto \mathcal{W}^* para os diferentes tamanhos do sistema.

Em baixas temperaturas é possível estimar o valor de \mathcal{W}^* fazendo um cálculo exato à $T = 0$. Lembrando que $\mathcal{F} = U - TS$, em $T = 0$, o cálculo da energia livre fica reduzido a $\mathcal{F} = \langle \mathcal{H} \rangle$. Assumindo que a configuração estável para cada fase possa ser obtida pela repetição da configuração de uma célula unitária temos:

$$f_{\pm}^* = \frac{\mathcal{F}_{\pm}^*}{V} = -z(J/2 \pm H) \quad (2.15)$$

sendo $z = 4$ é a coordenação da rede quadrada e os sinais $+$ e $-$ referem-se à uma configuração com magnetização $M = 1$ e $M = -1$, respectivamente. Dessa forma temos que $\partial f_{\pm}^*/\partial H = \pm 1$, e substituindo na equação 2.14 obtemos $\mathcal{W}^* = 0$.

Para diferentes sistemas apresentando \mathcal{N} fases coexistindo no regime de baixas temperaturas, uma expressão similar pode ser obtida e, consequentemente, um comportamento análogo será observado. A expressão genérica para o parâmetro de ordem, na vizinhança do ponto crítico, é escrita como:

$$\mathcal{W}(y) \approx (b_1 + \sum_{n=2}^{\mathcal{N}} b_n \exp[-a_n y]) / (1 + \sum_{n=2}^{\mathcal{N}} c_n \exp[-a_n y]), \quad (2.16)$$

sendo c_n e b_n coeficientes relacionados às derivadas da energia livre em cada

uma das fases com respeito aos parâmetros de ordem, a_n contém a dependência com relação ao volume, e $y = H - H^*$ (onde H^* é valor do parâmetro de controle da transição no ponto de coexistência).

Usando os mesmos argumentos da demonstração anterior, na coexistência de fases, \mathcal{W} se reduz a expressão:

$$\mathcal{W}^* = \frac{b_1 + \sum_{n=2}^{\mathcal{N}} b_n}{1 + \sum_{n=2}^{\mathcal{N}} c_n} \quad (2.17)$$

que é independente do volume. Vale a pena ressaltar que esta técnica fornece o valor exato para o ponto de transição de primeira-ordem. Assim ela será utilizada para verificar a acurácia dos resultados obtidos das simulações nesta tese.

Capítulo 3

Simulações de Monte Carlo em mecânica estatística

No âmbito da mecânica estatística, a ideia geral dos algoritmos de Monte Carlo consiste em explorar o espaço de configurações de um dado sistema estimando quantidades como valores esperados, probabilidades, funções de correlação, densidades de estados, etc. Entretanto, esta não é uma tarefa não trivial mesmo para algoritmos bem estabelecidos com o Metropolis [4], principalmente nas imediações das transições de fase. No entanto, devido a sua simplicidade, generalidade e em parte pelo contexto histórico, esse algoritmo ainda é amplamente utilizado.

Assim, neste capítulo apresentaremos aspectos das simulações, usando o algoritmo de Metropolis aplicado ao modelo de Ising, e algumas de suas limitações. Além disso discutimos possíveis alternativas para contornar tais limitações. Em particular descreveremos o algoritmo *Parallel-Tempering* [10] que é um método geral para simulação de sistemas com superfícies de energia complexas. Essa é uma variação do algoritmo *Simulated-Tempering* [11] e vem sendo amplamente por ser uma abordagem para computação paralela.

3.1 Algoritmo de Metropolis

Em mecânica estatística, o cálculo do valor esperado de uma grandeza física A no ensemble pode ser expresso como uma soma na forma:

$$\langle A \rangle = \sum_{\sigma} A(\sigma) \left(\frac{P(\sigma)}{Z} \right) \quad , \quad (3.1)$$

onde $\sigma \equiv \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$ representa o conjunto de todas as configurações possíveis do sistema, $P(\sigma)$ a probabilidade associada ao estado σ e $Z = \sum_{\sigma} P(\sigma)$ a soma sobre todas as configurações (função de partição). Na termodinâmica de equilíbrio $P(\sigma) = \exp(-\beta \mathcal{H}(\sigma))$ corresponde ao peso estatístico de Boltzmann, sendo \mathcal{H} a Hamiltoniana do sistema.

Na prática, não se pode calcular a função de partição dessa forma, pois o número de estados σ cresce exponencialmente com o tamanho do sistema impossibilitando a soma sobre todas as configurações. Uma análise mais cuidadosa de $P(\sigma)$ nos faz observar que nem todas as configurações são representativas do sistema. Vamos tomar como exemplo o modelo de Ising em uma dimensão, com $N = 3$, para o qual as configurações possíveis das variáveis de spin estão representadas na tabela 3.1.

Energia	Configurações
$-3\beta J$	$\uparrow\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow\downarrow$
$2\beta J$	$\uparrow\downarrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow\downarrow$, $\downarrow\downarrow\uparrow$, $\uparrow\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow\uparrow$, $\downarrow\uparrow\uparrow$

Tabela 3.1: Configurações possíveis das variáveis de spin para o modelo de Ising, sendo $\beta = 1/k_B T$ e J , a constante de acoplamento ferromagnética.

Como o peso é maior para as configurações que minimizam a energia livre do sistema, podemos concluir que nem todas as configurações têm pesos estatísticos relevantes e, portanto, muitas configurações não terão importância na soma da equação 3.1. Com base nessa informação, ao invés de sortearmos aleatoriamente um conjunto de configurações, podemos escolher apenas aquelas que são mais representativas do sistema.

Para baixas temperaturas, configurações nas quais todos (ou a maioria) os spins estão alinhados (como exemplificadas na primeira linha da tabela acima), terão maior importância do que em altas temperaturas. Já neste

último caso, configurações com a maioria dos spins desalinhados (conforme exemplificadas na segunda linha da tabela), assumirão maior importância. Isto ilustra o conceito de amostragem por importância, que nos possibilita calcular $\langle A \rangle$ usando a média aritmética:

$$\bar{A} = \frac{1}{\mathcal{M}} \sum_i^{\mathcal{M}} A(\sigma_i), \quad (3.2)$$

onde as \mathcal{M} configurações são escolhidas com a probabilidade $e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma)}$.

Para gerar tais configurações, usamos um processo Markoviano definido pela probabilidade de transição $W_{\sigma' \rightarrow \sigma''}$, onde σ' e σ'' são pontos no espaço de configurações. Para que tal processo conduza a distribuição de equilíbrio correta no limite de $M \rightarrow \infty$, é necessário e suficiente que o algoritmo seja ergódico e satisfaça a condição de balanço detalhado [2]:

$$W_{\sigma' \rightarrow \sigma''} e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma')} = W_{\sigma'' \rightarrow \sigma'} e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma'')}. \quad (3.3)$$

Conforme mencionamos anteriormente, existem diversos algoritmos que nos levam a distribuição de Boltzmann. Um dos mais simples é o algoritmo de Metropolis, cuja probabilidade de transição entre duas configurações é definida como sendo

$$W_{\sigma' \rightarrow \sigma''} = \begin{cases} 1 & \text{se } \Delta\mathcal{H} < 0 \\ e^{-\beta\Delta\mathcal{H}} & \text{se } \Delta\mathcal{H} > 0 \end{cases},$$

na qual $\Delta\mathcal{H}(\sigma' \rightarrow \sigma'') = \mathcal{H}(\sigma'') - \mathcal{H}(\sigma')$.

A prova do balanço detalhado pode ser mostrada escrevendo a equação 3.3 como

$$\frac{W_{\sigma' \rightarrow \sigma''}}{W_{\sigma'' \rightarrow \sigma'}} = e^{-\beta[\mathcal{H}(\sigma'') - \mathcal{H}(\sigma')]} \quad (3.4)$$

Considerando que $\Delta\mathcal{H} > 0$ temos que $W_{\sigma' \rightarrow \sigma''} = e^{-\beta\Delta\mathcal{H}}$ e $W_{\sigma'' \rightarrow \sigma'} = 1$. Dessa forma, na equação 3.4 tem-se $e^{-\beta\Delta\mathcal{H}}/1 = e^{-\beta\Delta\mathcal{H}}$, satisfazendo a na equação 3.3. A hipótese contrária pode ser verificada de forma análoga, considerando que $\Delta\mathcal{H} < 0$. Dessa forma $\mathcal{H}(\sigma'') - \mathcal{H}(\sigma') < 0$ implica em $\mathcal{H}(\sigma') - \mathcal{H}(\sigma'') > 0$

e a partir da equação 3.3 temos

$$\frac{W_{\sigma'' \rightarrow \sigma'}}{W_{\sigma' \rightarrow \sigma''}} = e^{-\beta[\mathcal{H}(\sigma') - \mathcal{H}(\sigma'')]} \quad (3.5)$$

Nesse caso, temos que $W_{\sigma'' \rightarrow \sigma'} = e^{-\beta\Delta\mathcal{H}}$ e $W_{\sigma' \rightarrow \sigma''} = 1$, satisfazendo a equação 3.3. Portanto, a distribuição de probabilidades usada no algoritmo de Metropolis satisfaz a condição de balanço detalhado.

De uma maneira genérica o algoritmo de Metropolis pode ser implementado esquematicamente como segue:

- (1) Seleccionamos um sítio da rede.
- (2) Calculamos a diferença de energia ΔH , se o sinal da variável for invertido.
- (3) Se $\Delta H < 0$, a nova configuração é aceita.
- (4) Se $\Delta H > 0$, sorteamos um número aleatório r tal que $0 < r < 1$.
- (5) Se $r < e^{-\beta\Delta H}$, a nova configuração é aceita.

Esse algoritmo é ergódico uma vez que qualquer configuração pode ser gerada a partir de uma configuração inicial aleatória, executando esse procedimento um número suficiente de vezes. Definimos como um passo (ou varredura) de Monte Carlo, um número de atualizações locais igual ao número de sítios da rede.

3.2 Simulações próximo às transições de fase

Conforme mencionamos anteriormente, as transições de fase em física estatística surgem apenas no limite termodinâmico ($L \rightarrow \infty$). No entanto, na prática, não é possível, nem de um ponto de vista experimental ou computacional, estudarmos sistemas infinitamente grandes e, portanto, precisamos considerar os efeitos do tamanho do sistema [28].

Como vimos no capítulo anterior, no caso de transições de segunda ordem, a teoria de escala de tamanho finito estabelece que, nas proximidades do ponto crítico, o comprimento de correlação ξ será proporcional ao tamanho linear L da rede, enquanto no limite termodinâmico $\xi \rightarrow \infty$. Isso implica

na necessidade de tratar sistemas grandes para que as simulações descrevam corretamente o comportamento crítico.

Contudo, ao aumentarmos o tamanho do sistema, a simulação levará mais tempo para realizar uma varredura completa da rede e, também, para gerar configurações descorrelacionadas. Para quantificarmos o efeito da correlação sobre as simulações, podemos calcular a auto-correlação temporal dada por

$$C(t) = \frac{\Gamma}{n-t} \sum_{t'=1}^{n-t} (A(t') - \langle A \rangle)(A(t' + t) - \langle A \rangle), \quad (3.6)$$

sendo $A(t)$ uma grandeza física de interesse em um instante t da simulação (em passos de Monte Carlo) e $\Gamma = (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)^{-1}$. A função de correlação informa o quão fortemente A está correlacionado no tempo, ou o quanto $A(t' + t)$ depende de $A(t')$. Assim, $C(t)$ é um bom indicador da eficiência do algoritmo em gerar configurações estatisticamente independentes e, portanto, percorrer adequadamente o espaço de fase.

Na Figura 3.1 exemplificamos o cálculo da função de auto-correlação da magnetização para o modelo de Ising em simulações com o algoritmo de Metropolis. Conforme mostramos no capítulo 2, este possui uma transição de segunda ordem entre as fases ferromagnética e paramagnética, ocorrendo em $k_B T_c / J = 2 \ln(1 + \sqrt{2}) = 2,269$ [29].

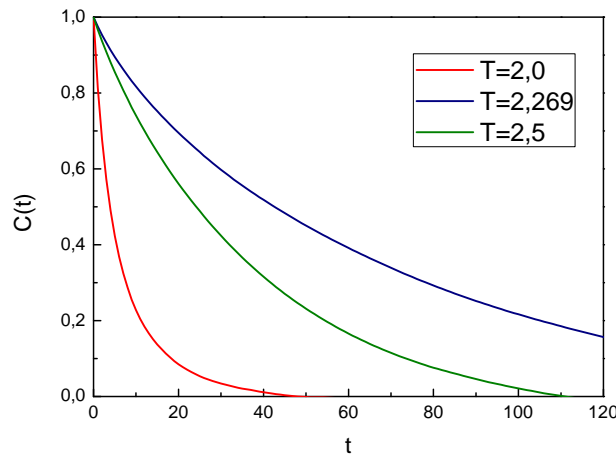


Figura 3.1: Correlação temporal do parâmetro de ordem para o modelo de Ising na rede quadrada com tamanho linear $L=32$.

Podemos observar que, acima ou abaixo da temperatura crítica, a correlação decai rapidamente enquanto que em T_c são necessários mais de 100 passos de Monte Carlo para gerar configurações descorrelacionadas. Esse fenômeno conhecido como desaceleração crítica (*critical slowing down*), ocorre em transições de segunda ordem, e este está relacionado com a divergência no comprimento de correlação, que faz com que grandes blocos de sítios da rede existam de forma altamente correlacionada.

Em transições de fase de primeira ordem, a dificuldade em percorrer o espaço de fase está relacionada com as barreiras de energia livre pronunciadas na região de coexistência. A Figura 3.2, ilustra esse efeito mostrando a frequência de cruzamento da linha de coexistência para o modelo de Ising em simulações com o algoritmo de Metropolis. Como vimos no capítulo anterior, abaixo da temperatura crítica, o diagrama de fase do modelo exibe uma linha de coexistência que separa as fases com magnetização $+|M|$ e $-|M|$. As barreiras são acentuadas a medida que diminuimos a temperatura, o que reflete na diminuição da frequência de "tunelamento" da simulação, isto é a frequência com que o sistema é capaz de cruzar os "barreiras de energia livre".

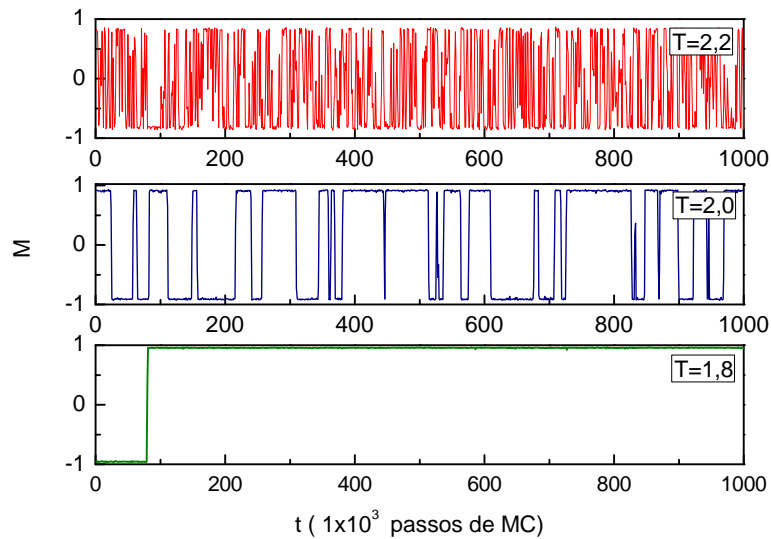


Figura 3.2: Magnetização média M do sistema como função do tempo t (em passos de Monte Carlo) para o modelo de Ising na rede quadrada de tamanho linear $L=32$.

Se as barreiras de energia livre forem muito acentuadas, eventualmente o sistema pode ficar preso em um dos mínimos ou numa dada fase. Assim, apesar de, em teoria o algoritmo ser ergódico, o tempo necessário para que a simulação atravessasse as barreiras entre as fases pode ser igual ou maior que o tempo de simulação, implicando na quebra da ergodicidade para tempos de simulação finitos. A observação de curvas de histerese é uma das consequências desses aprisionamentos, o que dificulta a localização dos pontos da linha de coexistência de fases. Outra consequência seria o sistema não atingir o verdadeiro estado de equilíbrio porque ficaria preso em um mínimo local (estado metaestável).

3.3 Algoritmos para ensembles generalizados

Para contornar tais problemas mencionados na seção anterior, diversas técnicas têm sido desenvolvidas [8, 9, 10, 11, 12, 19] e podem ser utilizadas com maior ou menor aplicabilidade para explorar espaços de fase mais complexos. Os algoritmos como *Parallel-Tempering* (PT) [10] e *Simulated-Tempering* (ST) [11], por exemplo, podem ser generalizados com mais facilidade para diferentes modelos. A idéia por trás desses algoritmos é a de que a energia livre varia consideravelmente com a temperatura, de forma que as grandes barreiras de energia na coexistência de fases são bem menores em temperaturas mais elevadas. Dessa maneira, as simulações usam as temperaturas mais altas para superar tais barreiras e gerar configurações estatisticamente independentes em baixa temperatura.

No algoritmo PT (também conhecido como *replica exchange*) por exemplo, o cruzamento da barreira é facilitado pela simulação simultânea de várias réplicas do mesmo sistema em temperaturas diferentes. Em cada réplica, a simulação é realizada independentemente (utilizando um algoritmo de Monte Carlo padrão como o Metropolis, por exemplo) e periodicamente, a simulação tenta trocar as configurações entre duas réplicas. Para R réplicas, usamos um conjunto de temperaturas T_1, T_2, \dots, T_R , onde T_1 é a temperatura mais baixa (geralmente a temperatura de interesse) e T_R a temperatura mais elevada.

Como ilustrado na figura 3.3, o algoritmo usa tipos diferentes de movimentos de Monte Carlo: um algoritmo local para equilibrar as réplicas indi-

viduais e outro que propõem trocas entre as configurações de duas réplicas.

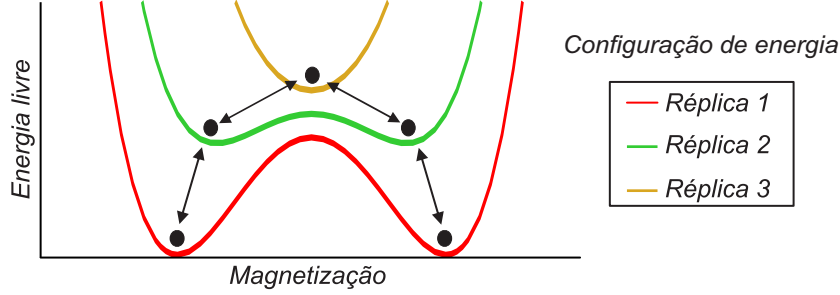


Figura 3.3: Exemplo do mecanismo de troca de estados entre as réplicas usado no algoritmo PT.

Em instantes pré determinados da simulação, os estados podem ser trocados entre a réplica com uma temperatura mais baixa e outra com temperatura mais elevada de maneira que possibilite o cruzamento da barreira. Este mecanismo de troca entre réplicas alimenta a simulação com novas configurações localizadas em outros mínimos e que são descorrelacionadas entre si. No entanto, não existe uma regra para escolher a frequência de troca de configurações entre réplicas.

A probabilidade de trocar de configurações entre réplicas pode ser definida de acordo com um critério similar ao Metropolis

$$W_{ij}(\sigma', \sigma'' \rightarrow \sigma'', \sigma') = \begin{cases} 1 & \text{se } \Delta\mathcal{H} < 0 \\ e^{-(\beta_i - \beta_j)\Delta\mathcal{H}} & \text{se } \Delta\mathcal{H} > 0 \end{cases},$$

na qual $\Delta\mathcal{H}(\sigma' \rightarrow \sigma'') = \mathcal{H}(\sigma'') - \mathcal{H}(\sigma')$. Essa probabilidade de troca de configurações entre réplicas satisfaz a condição de balanço detalhado, isto é:

$$W_{ij}(\sigma'', \sigma' \rightarrow \sigma', \sigma'')e^{-[\beta_i\mathcal{H}(\sigma'') + \beta_j\mathcal{H}(\sigma')]} = W_{ij}(\sigma', \sigma'' \rightarrow \sigma'', \sigma')e^{-[\beta_i\mathcal{H}(\sigma') + \beta_j\mathcal{H}(\sigma'')]}.$$

A prova do balanço detalhado pode ser mostrada escrevendo a equação acima como

$$\frac{W_{ij}(\sigma', \sigma'' \rightarrow \sigma'', \sigma')}{W_{ij}(\sigma'', \sigma' \rightarrow \sigma', \sigma'')} = e^{-(\beta_i - \beta_j)\Delta\mathcal{H}}. \quad (3.7)$$

Considerando que $\Delta\mathcal{H} > 0$ temos que $W_{ij}(\sigma', \sigma'' \rightarrow \sigma'', \sigma') = e^{-(\beta_i - \beta_j)\Delta\mathcal{H}}$ e $W_{ij}(\sigma'', \sigma' \rightarrow \sigma', \sigma'') = 1$. Dessa forma, substituindo $W_{ij}(\sigma', \sigma'' \rightarrow \sigma'', \sigma')$ e $W_{ij}(\sigma'', \sigma' \rightarrow \sigma', \sigma'')$ na equação 3.7 obtém-se $e^{-(\beta_i - \beta_j)\Delta\mathcal{H}}/1 = e^{-(\beta_i - \beta_j)\Delta\mathcal{H}}$ e satisfazendo, portanto, a condição de balanço detalhado. A hipótese contrária ($\Delta\mathcal{H} < 0$) pode ser verificada de forma análoga.

Embora o ST também se enquadre nessa categoria de algoritmos para ensembles generalizados, pelo fato de ser parte do estudo desenvolvido nessa tese, sua descrição será desenvolvida em detalhes nos capítulos 5 e 6.

Alternativamente, podemos citar determinados métodos ‘microcanônicos’ [12, 19] que estimam a densidade de estados através de uma dinâmica independente da temperatura. Uma vez que eles fornecem a densidade de estados, a partir daí pode-se utilizar técnicas como *histogram reweighting* [30, 31, 32] para obter os valores das quantidades termodinâmicas para qualquer temperatura. Isso se torna possível uma vez que a função de partição pode ser escrita como uma soma sobre todos os estados com a mesma energia:

$$Z = \sum_i e^{-\beta\mathcal{H}(\sigma)} = \sum_{E_i} g(E_i) e^{-\beta E_i}, \quad (3.8)$$

sendo $g(E_i)$ a densidade de estados do sistema com energia E_i .

Como vários estados podem ter a mesma energia, essa soma (em lugar da soma sobre todos os estados) consiste em uma simplificação significativa. Outra vantagem dessa abordagem se deve ao fato de que $g(E)$ é uma quantidade que independe da temperatura. No capítulo 7 exploraremos uma abordagem do algoritmo Wang-Landau para computação paralela. Esse método de amostragem (para computação tradicional) tem se tornado representativo dessa classe de metodologias para obter densidade de estados.

Capítulo 4

Modelos e diagramas de fases

Neste capítulo discutiremos alguns aspectos dos diagramas de fases de três modelos denominados Blume-Capel [33, 34], Blume-Emery-Griffiths [35], e Bell-Lavis [36]. Esses modelos apresentam características comuns como o fato de exibirem transições de fases de primeira e segunda ordem caracterizadas por parâmetros de ordem bem definidos. Daremos ênfase as transições em baixas temperaturas, já que neste caso as fases são separadas por barreiras de energia livre acentuadas e portanto cenário apropriado para testarmos a eficiência do algoritmo *Simulated-Tempering* (ST). Neste caso, as transições ocorrem para valores do parâmetro de controle relativamente próximos aqueles obtidos a $T = 0$.

4.1 Modelo de Blume-Emery-Griffiths (BEG)

Originalmente proposto para estudar o comportamento superfluido em misturas de Hélio [38], a aplicação do modelo BEG se estende para uma vasta categoria de sistemas físicos, dentre eles transições de fase em sistemas fluidos [39, 40, 41], ligas metálicas [42], monocamadas de Langmuir [43, 44]. Ele é uma generalização para o Hamiltoniano de Ising, podendo descrever um sistema de duas espécies interagentes. Nesse contexto, a variável de ocupação pode assumir os valores $\sigma_i = 0$ (ausência de partícula), ou $\sigma_i = \pm 1$ (duas

espécies diferentes). Num contexto de spins, poderíamos pensar num sistema composto por três tipos de spins, sendo spin nulo, spins "up" ou "down".

A Hamiltoniana é definida por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} (J\sigma_i\sigma_j + K\sigma_i^2\sigma_j^2) + \sum_i (D\sigma_i^2 - H\sigma_i) \quad (4.1)$$

na qual $\langle i,j \rangle$ representa um par de primeiros vizinhos na rede d -dimensional com volume $V = L^d$. Os parâmetros J e K representam diferentes constantes de interação entre partículas vizinhas, enquanto H e D são combinações lineares dos potenciais químicos entre as espécies $+$ e $-$, respectivamente.

As transições podem ocorrer devido a quebra de simetria ($\sigma_i = \pm 1$) ou flutuação na densidade do sistema ($\sigma_i^2 = 0, 1$). As características da transição, bem como a ordem da mesma, dependem dos valores assumidos pelas constantes de interação e parâmetros de controle (dentre eles H , D e temperatura).

À título de ilustração, vamos considerar primeiramente o modelo de Blume-Capel (onde temos $K = 0$). Na ausência de campo externo ($H = 0$), o modelo exhibe o diagrama de fases mostrado na figura 4.1. Para baixas temperaturas, a transição entre as fases f (ordenada com separação de fases) e d (desordenada) são de primeira-ordem. Por outro lado, para altas temperaturas a transição torna-se contínua. A linha de transição de coexistência (linha tracejada) e crítica (linha contínua) se encontram em um ponto tricritico bem definido [45, 46, 47].

Cabe ressaltar que neste trabalho, as simulações do próximo capítulo serão realizadas em um ponto da linha de coexistência e em um ponto critico. Para a linha de coexistência, a densidade $\rho = \langle \sum_i \sigma_i^2 \rangle / V$, é um parâmetro de ordem apropriado, enquanto a magnetização, $m = |\langle \sum_i \sigma_i \rangle / V|$, pode ser usada como parâmetro de ordem para as transições contínuas (envolvem flutuações das espécies $+$ e $-$). Cabe ressaltar que em uma fase ordenada $m \neq 0$, enquanto que na fase desordenada $m \approx 0$.

Em baixas temperaturas é possível fazermos um calculo exato à $T = 0$ para localizarmos a transição de fases. Dessa forma, podemos localizar a linha de coexistência comparando a energia livre em cada uma das fases. Como na análise mostrada na seção 2.3, em $T = 0$ o calculo da energia livre

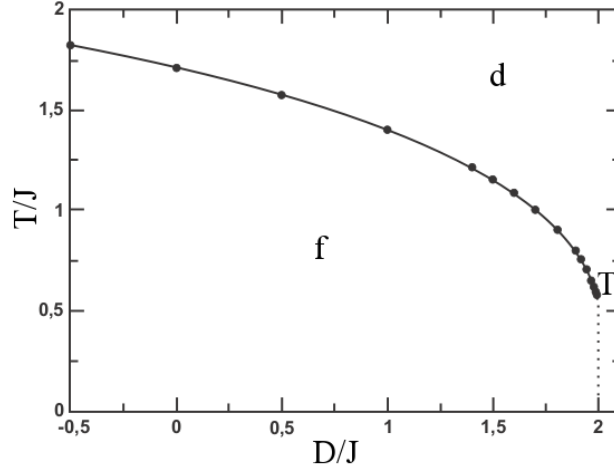


Figura 4.1: Diagrama de fase do modelo BC em função da temperatura (T) e do potencial químico (D). A linha contínua marca a transição de segunda ordem e a pontilhada a coexistência de fase. As letras f e d indicam respectivamente as fases ordenada (ferromagnética) e desordenada (paramagnética). Adaptado da referência [47]

se resume ao cálculo da energia interna do sistema ($\mathcal{F} = \langle \mathcal{H} \rangle$). Assumindo que a configuração estável para cada fase possa ser obtida pela repetição da configuração de uma célula unitária temos:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_d &= 0 \\ \mathcal{F}_f &= -z(1 + \bar{K}) + 2\bar{D}\end{aligned}\tag{4.2}$$

sendo $\bar{K} = K/J$ e $\bar{D} = D/J$ e $z = 4$ é a coordenação da rede. Na coexistência devemos ter $\mathcal{F}_d = \mathcal{F}_f$ de forma que obtemos a relação :

$$\bar{D} = z(\bar{K} + 1)/2 \quad , \tag{4.3}$$

de forma que para o modelo Blume-Capel ($K/J=0$) a linha de coexistência ocorre em $\bar{D} = 2$, em concordância com os resultados mostrados na figura 4.1. Para o modelo de BEG consideramos apenas um ponto na coexistência de fase ($K/J = 3$, para fins de comparação com as simulações obtidas usando o algoritmo PT [48]). Neste caso, a transição descontínua é similar ao modelo Blume-Capel e de acordo com a Eq. (4.3) ela ocorre próximo de $\bar{D} = 8$.

4.2 Modelo de Bell-Lavis (BL)

O modelo de BL foi proposto originalmente na tentativa de reproduzir, por meio de uma abordagem simplificada, o comportamento anômalo da água em fase líquida. Ele é definido na rede bidimensional triangular onde cada sítio pode estar vazio ou ser ocupado por uma molécula de água. A variável de ocupação pode assumir os valores $\sigma_i = 0$ representando o sítio vazio, ou $\sigma_i = 1$ representando o sítio ocupado por uma molécula. Além disso, a cada molécula associamos uma variável orientacional τ_i^{ij} que leva em conta a possibilidade de formação de pontes de hidrogênio. Esse sistema pode ser modelado pela seguinte Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j (\epsilon_{hb} \tau_i^{ij} \tau_j^{ji} + \epsilon_{vdW}) - \mu \sum_i \sigma_i,$$

na qual $\langle i, j \rangle$ representa um par de primeiros vizinhos na rede triangular. As constantes ϵ_{vdW} e ϵ_{hb} descrevem, respectivamente, as interações de van der Waals e as ligações de hidrogênio entre moléculas vizinhas e, μ representa o potencial químico. As ligações de hidrogênio dependem das orientações das moléculas conforme ilustrado na figura (4.2). As ligações de Hidrogênio só acontecem se os braços ligantes das duas moléculas apontam um para o outro ($\tau_i^{ij} \tau_j^{ji} = 1$) como na configuração (a). Nos demais casos, as moléculas somente interagem por meio de ϵ_{vdW} .

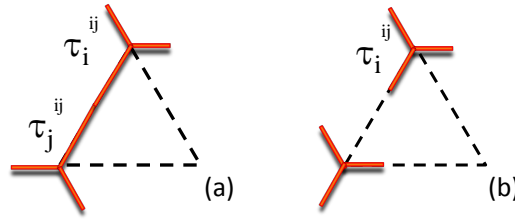


Figura 4.2: Esquema de formação de ligações de Hidrogênio entre as moléculas de água no modelo Bell-Lavis. (a) Configuração que forma ligações de Hidrogênio. (b) Configuração que não forma ligações de Hidrogênio. Adaptado da referência [37] .

Enquanto o potencial químico e a interação de van der Waals favorecem

preenchimento da rede por partículas, as ligações de hidrogênio favorecem o aumento das pontes de hidrogênio ρ_{hb} . A competição entre as interações possibilita o aparecimento de duas fases líquidas, uma com alta densidade (LAD) e outra com baixa densidade (LBD), conforme mostrado na figura 4.3. A fase LAD é altamente degenerada, sendo uma configuração típica aquela mostrada na figura (a). A outra fase, LBD, é caracterizada pela máxima densidade de ligações de hidrogênio por partícula, sendo uma configuração típica mostrada na figura (b). Para grandes valores de μ o sistema está na fase gasosa, com a rede praticamente vazia. Aumentando μ surgem as fases líquidas com densidades distintas.

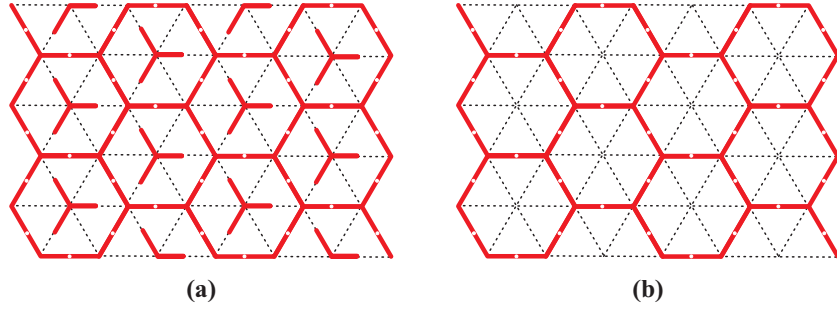


Figura 4.3: Fases líquida de alta densidade LAD (a) e líquida de baixa densidade LBD (b) para o modelo Bell-Lavis no estado fundamental. Adaptado da referência [37] .

A fim de entendermos qualitativamente o sistema analisaremos a coexistência de fases no estado fundamental (da mesma maneira que para o modelo BEG). Em $T = 0$ a energia livre de cada uma das fases é dado por

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{gas} &= 0 \\ \mathcal{F}_{LBD} &= -1 - \zeta - \frac{2}{3}\bar{\mu} \\ \mathcal{F}_{LAD} &= -1 - 3\zeta - \bar{\mu}\end{aligned}\tag{4.4}$$

sendo $\zeta = \epsilon_{wdW}/\epsilon_{hb}$ e $\bar{\mu} = \mu/\epsilon_{hb}$. Comparando os potenciais grande canônicos, temos que na coexistência $\bar{\mu}_{gas-LBD} = -3(1 + \zeta)/2$ e $\bar{\mu}_{LBD-LAD} = -6\zeta$. Para $\zeta = 1/0$ (caso que estudaremos aqui) $\bar{\mu}_{gas-LBD} = -1,65$ e $\bar{\mu}_{LBD-LAD} = -0.6$.

Para $T > 0$ e $\zeta = 1/10$, o diagrama de fase é mostrado na figura 4.4. A

transição gas-LBD contínua de primeira-ordem, porém a transição LBD-LAD torna-se contínua. A linha de coexistência e segunda ordem se encontram em um ponto tricrítico.

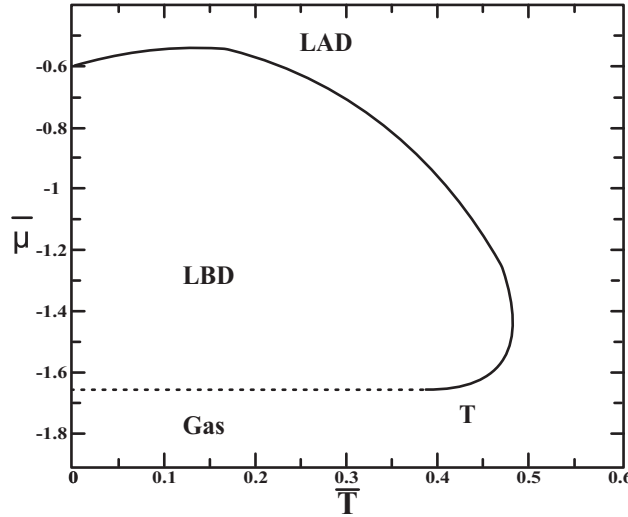


Figura 4.4: Diagrama de fases do modelo Bell-Lavis para $\zeta = 1/10$. A linha tracejada refere-se a transição de primeira ordem entre as fases gasosa e LBD. A linha sólida refere-se a transição de segunda ordem entre as fases LBD e LAD. A letra T indica o ponto tricrítico. Adaptado da referência [37].

No caso da transição gás-LDA o parâmetro de ordem é a densidade de moléculas ρ . No entanto, uma vez que na transição LDA-LDB $\rho \neq 0$ em ambas as fases um o parâmetro de ordem apropriado é a diferença ϕ entre a densidade na sub-rede mais densa e menos densa $\phi = \rho_i - \rho_j$. Isso pode ser entendido notando que, em baixas temperaturas a fase LBD possui duas sub-redes totalmente preenchidas por moléculas formando pontes de hidrogênio, enquanto uma terceira sub-rede é praticamente vazia ($|\phi| = 1$). Por outro lado, na fase LAD todas as sub-redes são preenchidas por moléculas ($|\phi| = 0$). Para fins de comparação com os resultados existentes, dentre eles aqueles obtidos pelo algoritmo PT [48], estudaremos um ponto de transição de fase contínua localizado em $(\mu_c, T_c) = (-1, 0000; 0, 4300)$ e um ponto da linha de coexistência de fases localizado em $(\mu^*, T_1) = (-1, 6500; 0, 1000)$.

Capítulo 5

Importância da escolha das temperaturas no algoritmo Simulated-Tempering

Devido à sua generalidade e eficiência, os algoritmos não locais, como o *Parallel-Tempering* (PT) e *Simulated-Tempering* (ST) [11], têm sido usados em uma grande variedade de sistemas complexos que apresentam barreiras de energia livre pronunciadas [49, 50, 51, 52]. Em ambos os algoritmos o conjunto de temperaturas tem grande influência no desempenho das simulações, desta forma, diferentes critérios para a escolha desses conjunto têm sido propostos.

Neste capítulo descreveremos o algoritmo de ST, um método utilizado para o cálculo dos pesos e diferentes critérios para a escolha das temperaturas. Finalmente, apresentaremos resultados das simulações para transições de fase de primeira e segunda de ordem, bem como comparações com resultados de simulações obtidos usando-se o PT [48]. O gerador de números pseudo aleatórios *ran1* [53] foi usado em todas as simulações deste e do próximo capítulo.

5.1 Algoritmo Simulated-Tempering

No algoritmo ST, o espaço de configurações é ampliado pela introdução da temperatura (T) como variável dinâmica no sistema descrito pela Hamiltoniana $\mathcal{H}(\sigma)$. Considerando um conjunto de R temperaturas, teremos $T_1 < T_2 < \dots < T_R$, e a Hamiltoniana generalizada é definida como

$$\mathcal{H}(\sigma, r) = \beta_r \mathcal{H}(\sigma) - w_r \quad , \quad (5.1)$$

na qual R pode assumir os valores de 1 até R e $\beta_r = 1/k_B T_r$ e w_r são constantes que devem ser determinadas à priori, usando criterios como os apresentados nas referencias [54, 55, 56, 57] por exemplo.

A distribuição de probabilidade é escolhida como sendo proporcional a $\exp[-\mathcal{H}(\sigma, r)]$, onde o fator β_r foi incorporado à Hamiltoniana. Dessa forma, para um dado r , a distribuição de probabilidade é simplesmente,

$$P_r \propto Z_r e^{w_r} \equiv \exp[-(\beta_r f_r - w_r)], \quad (5.2)$$

na a qual Z_r e f_r são, respectivamente, a função de partição e a energia livre correspondentes [11]. As temperaturas indicadas são ponderadas com e^{w_r} , o peso logarítmico correspondente (a partir de agora, vamos simplesmente nos referir a e^{w_r} como o peso w_r). É possível mostrar que, quando $w = \beta_r f_r$, o sistema visitará com igual probabilidade todas as temperaturas. Assim, com um conjunto adequado de temperaturas T_r e pesos correspondentes w_r , o algoritmo pode ser implementado como esquematicamente representado na figura 5.1.

Usando um algoritmo de Monte Carlo padrão, como o Metropolis, inicia-se a simulação à temperatura constante (por exemplo, a temperatura mais baixa T_1). Durante a simulação, periodicamente, o algoritmo tenta mudar a temperatura (transições para temperaturas menores que T_1 e maiores que T_R são automaticamente rejeitadas). A probabilidade de troca entre duas temperaturas pode ser definida de acordo com o critério de Metropolis,

$$W_{r' \rightarrow r''} = \begin{cases} 1 & \text{se } \Delta \mathcal{H} < 0 \\ e^{-\Delta \mathcal{H}} & \text{se } \Delta \mathcal{H} > 0 \end{cases} \quad ,$$

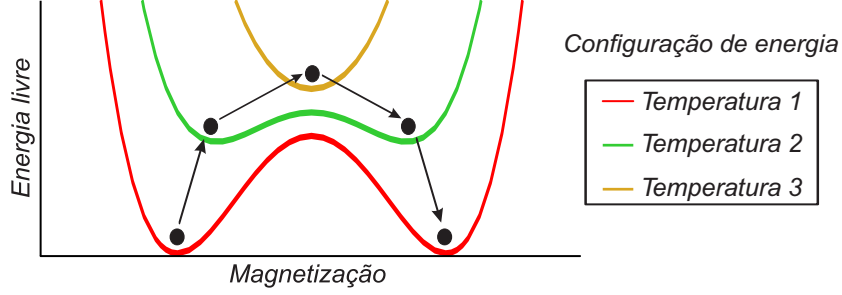


Figura 5.1: Exemplo do mecanismo de troca entre as temperaturas usado no algoritmo ST.

onde $\Delta\mathcal{H}(r' \rightarrow r'') = \mathcal{H}(\sigma, r'') - \mathcal{H}(\sigma, r') = (\beta_{r''} - \beta_{r'})\mathcal{H}(\sigma) - (w_{r''} - w_{r'})$.

Podemos mostrar que $W_{r' \rightarrow r''}$ satisfaz a condição de balanço detalhado

$$W_{r'' \rightarrow r'} \exp\{-\beta_{r''}\mathcal{H}(\sigma) + w_{r''}\} = W_{r' \rightarrow r''} \exp\{-\beta_{r'}\mathcal{H}(\sigma) + w_{r'}\}. \quad (5.3)$$

Rescrevemos a Eq.(5.3) como

$$\frac{W_{r'' \rightarrow r'}}{W_{r' \rightarrow r''}} = \exp\{-(\beta_{r'} - \beta_{r''})\mathcal{H}(\sigma) + (w_{r'} - w_{r''})\} = \exp(-\Delta\mathcal{H}). \quad (5.4)$$

Exemplificamos para o caso em que $\Delta\mathcal{H} > 0$. Neste caso, o algoritmo estabelece que $W_{r'' \rightarrow r'} = \exp(-\Delta\mathcal{H})$ e $W_{r' \rightarrow r''} = 1$, o que implica na igualdade entre os termos à direita e à esquerda e portanto, o balanço detalhado é verificado. O caso em que $\Delta\mathcal{H} \leq 0$ é análogo.

Podemos observar que $W_{r' \rightarrow r''}$ depende fortemente da diferença relativa dos pesos, o que implica que uma ponderação inadequada dos mesmos pode levar o sistema a ficar confinado dentro de um subespaço T_r , não explorando todo o espaço das temperaturas. No entanto, uma vez que w 's sejam apropriadamente escolhidos, o algoritmo deverá conduzir o sistema ao estado de equilíbrio.

5.2 Método numérico para o cálculo dos pesos

Nesta seção descreveremos o procedimento que usaremos em seguida para obter numericamente os pesos no regime de baixas temperaturas [54].

O método é baseado no cálculo da matriz de transferência, uma técnica comumente utilizada para calcular a função de partição de sistemas com Hamiltonianas interagentes. Essa técnica consiste em rescrever a função de partição do sistema como um produto de matrizes diagonalizáveis (matrizes de transferência) [24]. Assim, no limite termodinâmico, o cálculo da função de partição do sistema resume-se à obtenção do maior autovalor da matriz de transferência [3].

No presente caso, utilizaremos uma relação que nos permite obter o maior autovalor por meio de médias calculadas a partir das simulações numéricas. A seguir efetuaremos os cálculos necessários para a obtenção das médias [58] para um sistema bidimensional descrito por uma Hamiltoniana genérica. Dada uma rede bidimensional de volume V , ela pode ser decomposta em N camadas (linhas ou colunas da rede) com L spins cada, de forma que $V = N \times L$. Neste caso, a Hamiltoniana do sistema pode ser escrita como uma soma sobre N Hamiltonianas unidimensionais

$$\mathcal{H}(\sigma) = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}(S_i, S_{i+1}). \quad (5.5)$$

sendo S_i representa a configuração na i -ésima camada com os spins $S_i \equiv (\sigma_{1,i}, \sigma_{2,i}, \dots, \sigma_{L,N})$. Considerando a condição periódica de contorno $L+1 = 1$.

A função de partição do sistema, em termos das matrizes de transferência \mathbf{T} , pode ser escrita como

$$Z = \sum_{S_1} \sum_{S_2} \sum_{S_3} \dots \sum_{S_N} \mathbf{T}(S_1, S_2) \mathbf{T}(S_2, S_3) \dots \mathbf{T}(S_N, S_1),$$

sendo $\mathbf{T}(S_i, S_{i+1}) = \exp -\beta(\mathcal{H}(S_i, S_{i+1}))$ o elemento da i -ésima matriz de transferência. Efetuando as somatórias acima, vemos que Z resume-se ao traço do produto de matrizes de transferência $Z = \text{Tr}(\mathbf{T}^N)$, onde o traço é independente da base ortonormal utilizada. Assim, podemos introduzir uma base ortonormal dos autovetores de \mathbf{T} , $\{|\lambda_i\rangle\}$, de forma que $Z = \sum_i \langle \lambda_i | \mathbf{T}^N | \lambda_i \rangle = \sum_i \lambda_i^N$, onde no limite de muitas camadas, $N \rightarrow \infty$, temos $Z = \lambda_0^N$, sendo λ_0 o maior autovalor da matriz de transferência.

A probabilidade $P(S_1, S_2, \dots, S_N)$ de encontrar as camadas $1, 2, \dots, N$ nos

estados S_1, S_2, \dots, S_N pode ser escrita como

$$P(S_1, S_2, \dots, S_N) = Z^{-1} \mathbf{T}(S_1, S_2) \mathbf{T}(S_2, S_3) \dots \mathbf{T}(S_N, S_1).$$

A probabilidade marginal de a primeira camada estar, por exemplo, na configuração S_1 é obtida somando-se $P(S_1, S_2, \dots, S_N)$ sobre todos os spins, exceto sobre a configuração da camada 1. Temos portanto

$$P(S_1) = \sum_{S_2} \sum_{S_3} \dots \sum_{S_N} P(S_1, S_2, \dots, S_N) = Z^{-1} \langle S_1 | \mathbf{T}^N | S_1 \rangle.$$

Expandindo $P(S_1)$ na base de autovalores da matriz de transferência, temos que

$$P(S_1) = Z^{-1} \sum_i \lambda_i^N \phi_i(S_1) \phi_i^*(S_1), \quad (5.6)$$

sendo $\phi_i \equiv \langle \lambda_i | S_i \rangle$ o i -ésimo elemento de $\{|\lambda_i\rangle\}$. No limite termodinâmico $N \rightarrow \infty$, a equação 5.6 se reduz a seguinte expressão

$$P(S_1) = \phi_0(S_1) \phi_0^*(S_1). \quad (5.7)$$

Usando o mesmo procedimento, escrevemos a probabilidade de duas colunas consecutivas estarem, por exemplo, nas configurações S_1 e S_2 , de forma que

$$P(S_1, S_2) = \frac{1}{\lambda_0} \mathbf{T}(S_1, S_2) \phi_0(S_1) \phi_0^*(S_2).$$

Se a configuração das duas camadas forem iguais ($S_2 = S_1$), a expressão acima reduz-se a

$$P(S_1, S_1) = \frac{1}{\lambda_0} \mathbf{T}(S_1, S_1) \phi_0(S_1) \phi_0^*(S_1), \quad (5.8)$$

de forma que a substituição da equação 5.7 na equação 5.8 resulte em

$$P(S_1, S_1) = \frac{1}{\lambda_0} \mathbf{T}(S_1, S_1) P(S_1).$$

Podemos, ainda escrever $P(S_1, S_1) = \sum_{S_2} P(S_1, S_2) \delta_{S_1 S_2}$, de modo que

$$\sum_{S_2} P(S_1, S_2) \delta_{S_1 S_2} = \frac{1}{\lambda_0} \mathbf{T}(S_1, S_1) P(S_1). \quad (5.9)$$

Considerando uma soma em S_1 em ambos os lados da equação 5.9 e identificando as médias acima teremos a seguinte expressão

$$\langle \delta_{S_1 S_2} \rangle = \frac{1}{\lambda_0} \langle \mathbf{T}(S_1, S_1) \rangle.$$

A primeira média pode ser interpretada como a frequência com que duas camadas consecutivas se encontrem com as mesmas configurações, enquanto a segunda média corresponde ao valor esperado dos elementos da matriz de transferência em uma dada configuração S_1 .

Dessa forma, o maior autovalor e, conseqüentemente, a função de partição podem ser numericamente calculados através da razão entre as duas médias

$$\lambda_0 = \frac{\langle \mathbf{T}(S_1, S_1) \rangle}{\langle \delta_{S_1 S_2} \rangle}. \quad (5.10)$$

Uma vez que $f = -k_B T \ln Z/V$ e $w = \beta \ln f$, podemos calcular os pesos como

$$w = -\frac{\ln[\lambda_0]}{L}. \quad (5.11)$$

Apesar de $Z = (\lambda_0)^N$ ser exata apenas no limite termodinâmico, a convergência de λ_0 é verificada na prática mesmo para sistemas relativamente pequenos [54] e portanto, na prática a equação 5.11 fornece os pesos corretos.

5.3 Critérios para a escolha das temperaturas

Conforme mencionamos anteriormente, o papel da escolha das temperaturas tem sido investigado devido a sua forte influência na eficiência da simulação. Diferentes procedimentos têm sido considerados, tais como os que investigam a relação entre a taxa de aceitação de trocas e a variação de grandezas termodinâmicas, como o calor específico ou entropia [56, 59]. Aqui

faremos um estudo comparativo, usando o ST, entre cinco diferentes esquemas de distribuição das temperaturas, seguindo os mesmos procedimentos usados por Fiore [48] para o algoritmo de PT. Foram analisados pontos do diagrama de fase dos modelo BEG e BL usando progressão aritmética (PA), progressão geométrica (PG), progressão aritmética com o inverso da temperatura (PA ($1/T$)), entropia constante (EC) [56], e *ad-hoc* como critérios para distribuição das temperaturas. As distribuições PA, PG e PA($1/T$) são muito simples de serem implementadas, uma vez que elas só dependem do número de réplicas consideradas e dos valores extremos T_1 e T_N . No caso da distribuição *ad-hoc*, utilizamos os conjuntos de temperatura obtidos para o PT [48], tendo em vista que encontramos dificuldades em fixá-las para o ST. De acordo com o critério *ad-hoc*, a escolha das temperaturas intermediárias deve ser feita de maneira que a probabilidade de troca entre todos os pares de temperaturas adjacentes sejam iguais a 30%.

Para determinar o conjunto de temperaturas de acordo com o critério de entropia constante, fixamos as temperaturas extremas T_1 e T_N e adicionamos temperaturas intermediárias de forma que suas diferenças de entropia sejam constante. Mais especificamente, como conhecemos a entropia referente à menor temperatura (s_1) e referente a temperatura extrema (s_N), calculamos $\Delta s = (s_N - s_1)/(N - 1)$ e encontramos as $N - 2$ temperaturas intermediárias que corresponda às entropias $s_n = s_1 + (n - 1) \times \Delta s$, isto é comum incremento constante da entropia. Vale a pena resaltar que, para calcular s , usamos a seguinte relação termodinâmica $s = (u - f)/T$ (onde $u = \langle \mathcal{H} \rangle$ pode ser obtido diretamente das simulações) e f pode ser calculado como descrito na seção anterior.

No que se segue, analisaremos a eficiência do algoritmo buscando compreender a influência da distribuição do conjunto das temperaturas no resultado das simulações. Na região de coexistência de fases, estudamos a convergência para o equilíbrio e a frequência com que a simulação visita as diferentes fases. Verificamos se a simulação cruza (ou contorna) a barreira de energia livre entre as fases, o que chamaremos aqui de tunelamento entre as fases. Tendo em vista o decaimento da função de autocorrelação temporal ser uma importante medida para caracterizarmos a eficiência de um dado algoritmo em transições de segunda-ordem, usaremos o cálculo da autocorrelação temporal

associada a energia e ao parâmetro de ordem, para verificarmos a eficiência de um dado critério de escolha de temperaturas no ponto crítico. Em todos os casos usamos um conjunto de seis temperaturas distintas e foram consideradas apenas trocas entre temperaturas adjacentes. A fim de compararmos com os resultados obtidos por Fiore [48] em simulações com o PT, usaremos em todos os casos as mesmas temperaturas extremas. Consideraremos os modelos BEG, Blume-Capel e Bell-Lavis.

Transições de fase contínuas

Começamos nossa exposição analisando a influência das diferentes distribuições de temperatura na simulação de transições de fase de segunda ordem. Conforme mencionamos anteriormente, este estudo é motivado pelo fato de que na criticalidade as simulações numéricas são afetadas pelo aumento da correlação entre configurações, de modo que com algoritmos do tipo Metropolis a simulação demora muito mais tempo para gerar de configurações estatisticamente independentes do que com algoritmos não locais como o de Wolff. Assim a análise da função de autocorrelação temporal no estado estacionário torna-se uma importante medida. Dessa forma calculamos, para os modelos Bell-Lavis e Blume-Capel e diferentes critérios para distribuição das temperaturas a autocorrelação a partir da equação 3.6.

Para o modelo de BC, consideramos um ponto crítico do diagrama de fases (localizado em $(\bar{D}^*, \bar{T}_1) = (1, 5000, 1, 1500)$) exemplificando a transição entre as fases ordenada (ferromagnética na linguagem de spins) e desordenada (paramagnética) [47]. As simulações foram realizadas na rede quadrada com tamanho linear $L = 15$ e os valores das temperaturas distribuídas de acordo com os critérios *ad-hoc* e EC encontram-se na tabela 5.1.

Critério	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
<i>ad-hoc</i>	1,1500	1,3500	1,6000	1,9400	2,4100	3,1000
EC	1,1500	1,2040	1,2757	1,4191	1,7775	3,1000

Tabela 5.1: Distribuição das $N = 6$ temperaturas de acordo com os critérios *ad-hoc* e EC para o modelo Blume-Capel no ponto $(\bar{D}^*, \bar{T}_1) = (1, 5000, 1, 1500)$.

Como $T_N = 3,1000$ é uma temperatura relativamente alta, os algoritmos usuais funcionam bem e, portanto, o sistema em temperaturas mais baixas pode “receber configurações” de T_N capazes de gerar configurações estatisticamente independentes no ponto crítico T_1 .

Na figura 5.2 apresentamos a evolução temporal da função de autocorrelação do parâmetro de ordem C_m e energia C_u usando os diferentes critérios de distribuição da temperatura. Podemos observar que C_m e C_u descorrelacionam mais rapidamente para o critério EC.

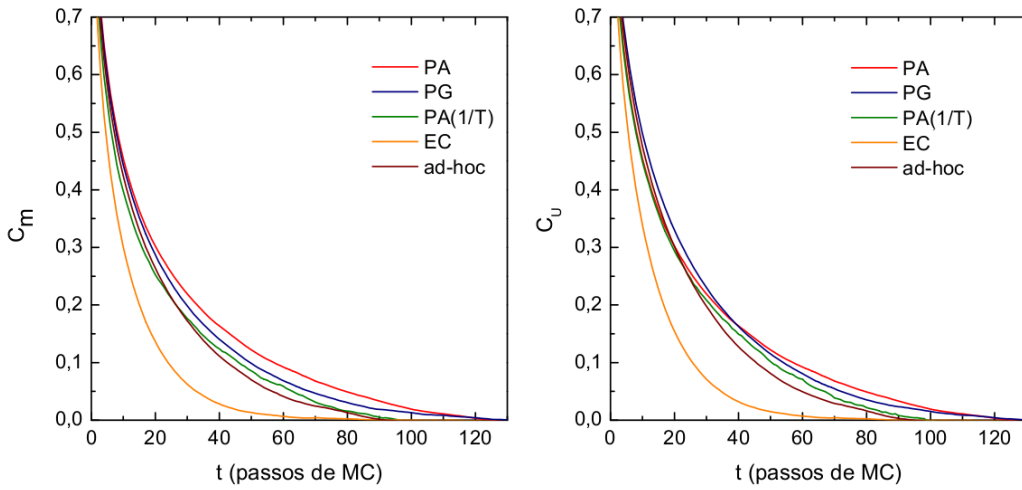


Figura 5.2: Evolução temporal da função de auto-correlação C_m e C_u versus t (em passos de MC) para o modelo de Blume-Capel no ponto crítico $(\bar{D}^*, \bar{T}_1) = (1, 5000; 1, 1500)$ para a rede com tamanho linear $L = 15$.

O mesmo comportamento é observado nas simulações com o PT para outros modelos [48]. Isto indica a superioridade do conjunto de temperaturas escolhidas de acordo com o critério de incremento constante da entropia em gerar configurações descorrelacionadas. Vale a pena ressaltar que o tempo de descorrelação aumenta com a proximidade do ponto crítico e também com o tamanho do sistema [60]. Assim, a análise da figura 5.2, também serve para assegurar que as médias sejam calculadas sobre configurações estatisticamente independentes.

Para o modelo BL, consideramos um ponto da linha crítica entre as fases líquida de baixa densidade (LBD) e líquida de alta densidade localizado em

$(\bar{\mu}_c, \bar{T}_c) = (-1, 000; 0, 430)$. Lembrando que nesse caso, a densidade de partículas ρ não é o parâmetro de ordem, tendo em vista que $\rho \neq 0$ em ambas as fases líquidas. As simulações foram realizadas na rede triangular com tamanho linear $L = 18$. Os valores das temperaturas distribuídas de acordo com os critérios *ad-hoc* e EC constam na tabela 5.2. Para fins de comparação, mostraremos na figura 5.3 resultados obtidos pelo PT [48].

Critério	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
<i>ad-hoc</i>	0,4300	0,4680	0,5180	0,5760	0,6450	0,7300
EC	0,4300	0,4601	0,5022	0,5589	0,6340	0,7300

Tabela 5.2: Distribuição das $R = 6$ temperaturas de acordo com os critérios *ad-hoc* e EC para o modelo Bell-Lavis no ponto crítico $(\bar{\mu}_c, \bar{T}_c) = (-1, 0000; 0, 4300)$.

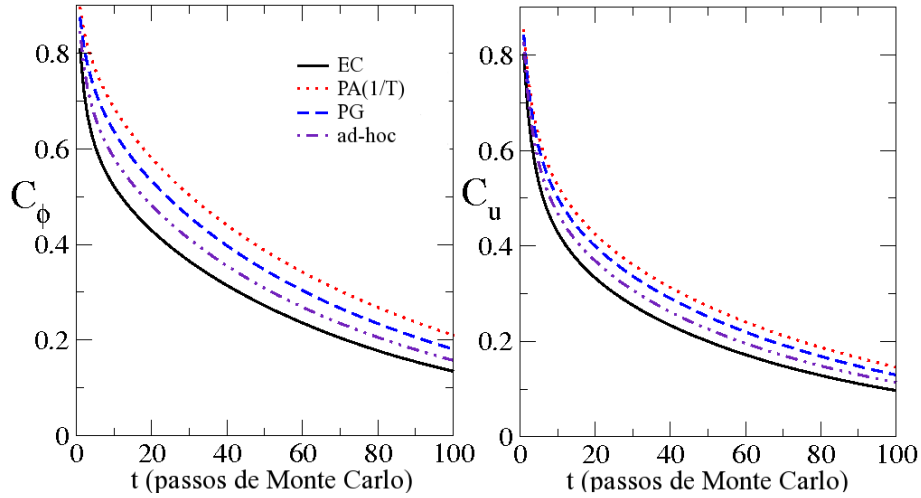


Figura 5.3: Evolução temporal da função de auto-correlação C_ϕ e C_u versus t (em passos de MC) para o modelo de Bell-Lavis no ponto crítico $(\bar{\mu}_c, \bar{T}_c) = (-1, 0000; 0, 4300)$ para a rede com tamanho linear $L = 18$ usando o algoritmo PT. Adaptado a referência [48].

Na figura 5.4, mostramos a evolução temporal da função de autocorrelação do parâmetro de ordem C_ϕ e energia C_u . Observamos que, assim como no modelo BC, C_ϕ e C_u descorrelacionam mais rapidamente quando usados o critério EC, embora as diferenças não sejam acentuadas. Em ambos os

modelos, em similaridade com os resultados do PT, o fato do critério EC ser superior decorre do fato de que eles fornecem temperaturas adjacentes mais próximas entre si, de forma que as frequências de trocas tornam-se maiores, do que comparados com os outros critérios. No entanto, em contraste com PT (figura 5.3) as simulações com o ST parecem ser menos sensível a forma de distribuir as temperaturas intermediárias.

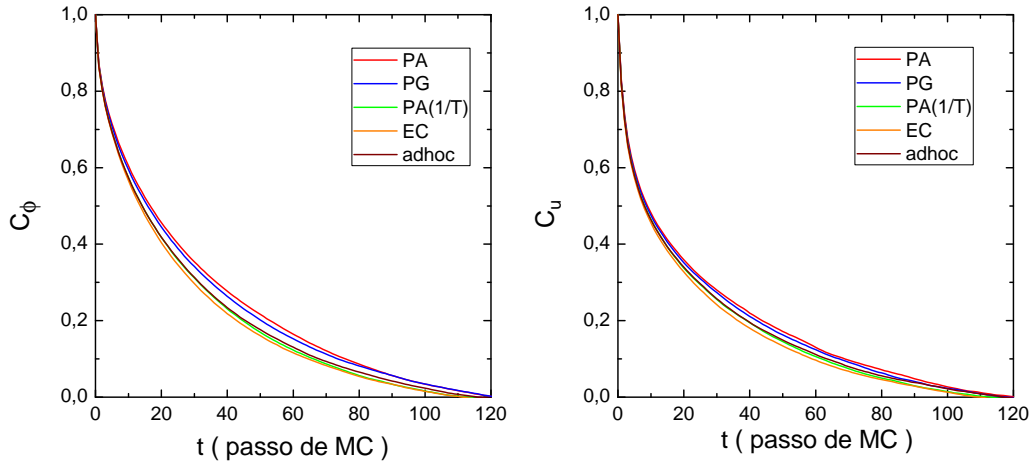


Figura 5.4: Evolução temporal da função de auto-correlação C_ϕ e C_u versus t (em passos de MC) para o modelo de Bell-Lavis no ponto crítico $(\bar{\mu}_c, \bar{T}_c) = (-1, 0000; 0, 4300)$ para a rede com tamanho linear $L = 18$.

Análise na coexistência de fases

Começando pelo modelo BC, analisamos o ponto de coexistência entre as fases ordenada e desordenada localizado em $T_1 = 0,4000$. Para essa temperatura, sabe-se que a transição acontece em $D = 1,9968$ [51]. As simulações foram realizadas na rede quadrada com tamanho linear $L = 15$ e adotamos a temperatura extrema $T_R = 0,6500$, pois de acordo com o diagrama de fases do modelo, o sistema estará na fase desordenada para esta temperatura e portanto a simulação não apresenta problemas de aprisionamento. Da mesma forma que no caso anterior, consideramos $R = 6$. Os valores das temperaturas distribuídas de acordo com os critérios *ad-hoc* e EC estão mostrados na tabela 5.3.

Critério	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
<i>ad-hoc</i>	0,4000	0,448	0,4950	0,5400	0,5900	0,6500
EC	0,4000	0,4624	0,4969	0,5410	0,5895	0,6500

Tabela 5.3: Distribuição das $R = 6$ temperaturas de acordo com os critérios *ad-hoc* e EC para o modelo de BC na coexistência de fases $(\bar{D}^*, T_1) = (1, 9968; 0, 4000)$.

A primeira análise, figura 5.5, mostra a evolução temporal do parâmetro de ordem ρ a partir de uma configuração totalmente ordenada ($\rho = 1$) até atingir seu valor estacionário de equilíbrio ρ_0 .

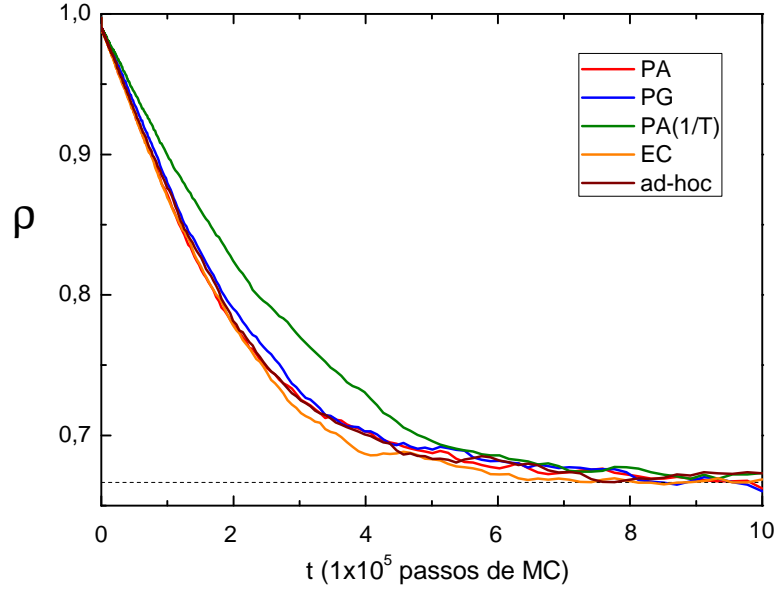


Figura 5.5: Evolução temporal do parâmetro de ordem ρ versus o tempo (em passos de Monte Carlo) para o modelo de BC na coexistência de fases $(\bar{D}^*; T_1) = (1, 9968; 0, 4000)$. A linha pontilhada corresponde ao estado estacionário $\rho_0 = 2/3$.

No regime de baixas temperaturas o valor estacionário para os modelos BC e BEG pode ser entendido levando em consideração que, ao longo da linha de coexistência, o sistema possui duas fases ordenadas (com $\rho \sim 1$) coexistindo com uma fase desordenada (com $\rho \approx 0$). Uma vez que elas

possuem coexistem com a mesma probabilidade (pesos estatísticos iguais a $1/3$), no estado estacionário, ρ deve assumir o valor

$$\rho_0 = \frac{1}{3}(1) + \frac{1}{3}(1) + \frac{1}{3}(0) = \frac{2}{3}. \quad (5.12)$$

Uma vez que o ST requer um tempo próprio para garantir uma amostragem na temperatura de interesse (no presente caso em T_1), a análise da evolução temporal do parâmetro de ordem (densidade ρ) até atingir o estado estacionário também nos fornece uma idéia sobre o tempo de termalização do sistema.

Também analisamos o ‘tunelamento’ entre as fases, medido por flutuações de valores médios da densidade ρ em torno de seu valor estacionário de equilíbrio ρ_0 , figura 5.6. Na prática este estudo pode ser realizado da seguinte maneira: Considerando uma configuração inicial (aqui também consideramos a rede totalmente preenchida), descartamos inicialmente 10^6 passos de MC para que o sistema entre em equilíbrio (em consistência com os resultados da figura 5.5). A partir de então, calculamos a média (da densidade) a cada 10^7 passos de MC. No sistema da simulação visitar apropriadamente as diferentes fases, as médias devem flutuar em torno de ρ_0 . Caso contrário, elas podem ficar totalmente presa no estado inicial ou apresentarem grandes flutuações, indicando que a escolha do conjunto de temperaturas ou o número de réplicas não é apropriado. Consequentemente, o resultado final apresentará maior incerteza. Podemos observar esse efeito na tabela 5.4, onde o tunelamento frequente entre fases leva ao resultado correto de ρ com, precisão na primeira casa decimal.

	PA	PG	PA(1/T)	EC	<i>ad-hoc</i>
Média	0,658(5)	0,656(5)	0,646(6)	0,656(4)	0,643(5)

Tabela 5.4: Valor médio da densidade ρ na coexistência de fases $(\bar{D}^*, T_1) = (1,9968; 0,4000)$ após descartar 10^6 passos de MC. Foram realizadas 200 medidas a cada 10^7 passos de MC.

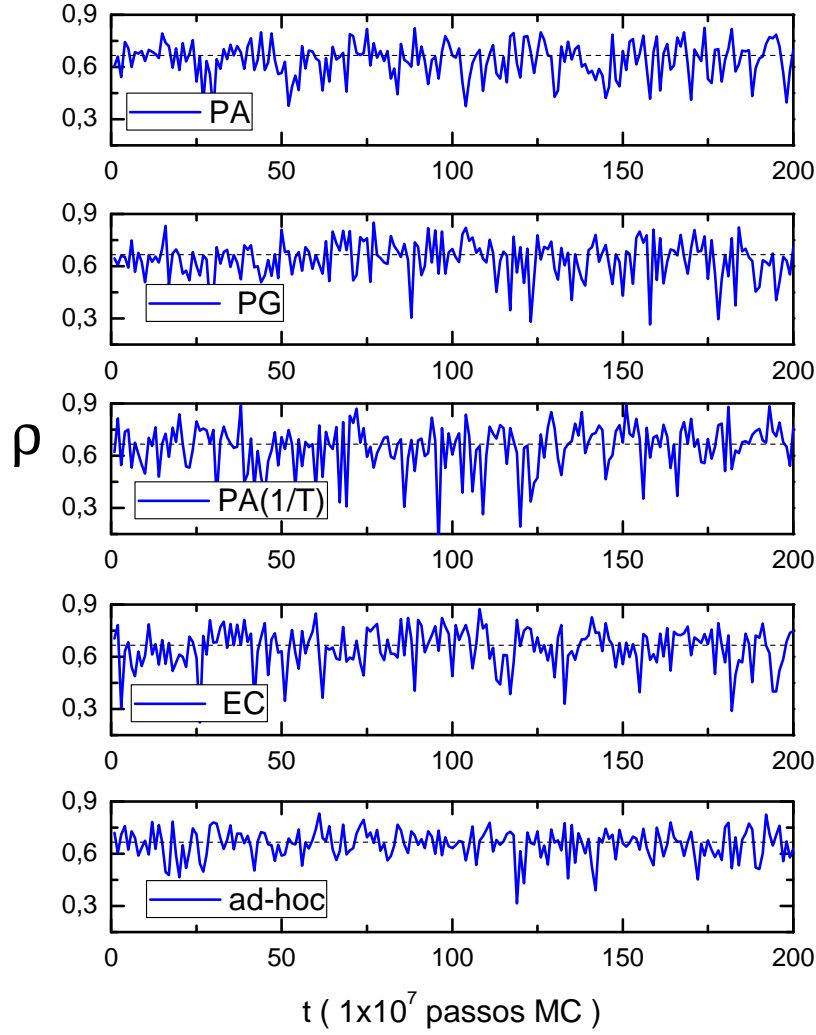


Figura 5.6: Parâmetro de ordem ρ versus o tempo t na coexistência de fases $(\bar{D}^*; T_1) = (1, 9968; 0, 4000)$ após descartar 10^6 passos de MC para a distribuição das temperaturas de acordo com os critérios: PA, PG, PA($1/T$), *ad-hoc*, e EC. As linha pontilhadas correspondem ao estado estacionário $\rho_0 = 2/3$.

A seguir estendemos a presente análise para o modelo de BEG no ponto $K = 3$, $T_1 = 0, 5000$ e $\bar{D}^* = 8, 0000$. As simulações foram realizadas na rede com tamanho linear $L = 20$ adotando a temperatura extrema $T_R = 2, 0000$ e um conjunto de $R = 6$ réplicas. Os valores das temperaturas distribuídas de acordo com os critérios *ad-hoc* e EC estão mostrados na tabela 5.5.

Critério	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
<i>ad-hoc</i>	0,5000	1,2120	1,4200	1,5880	1,7280	2,0000
EC	0,5000	1,5550	1,7650	1,8780	1,9400	2,0000

Tabela 5.5: Distribuição das $R = 6$ temperaturas de acordo com os critérios *ad-hoc* e EC para o modelo de BEG na coexistência de fases $(\bar{D}^*, T_1) = (8,0000; 0,5000)$.

Na figura 5.7, mostramos a evolução temporal do parâmetro de ordem ρ a partir de uma configuração inicial totalmente ordenada com $\rho = 1$. Com a exceção do critério de distribuição de temperaturas $PA(1/T)$, as demais curvas convergem para o estado estacionário aproximadamente ‘ao mesmo tempo’. Isto é ligeiramente diferente do das simulações com o algoritmo PT (figura 5.8), onde as diferentes distribuições levam a diferentes tempos de decaimento do valor do parâmetro de ordem para o seu valor no equilíbrio.

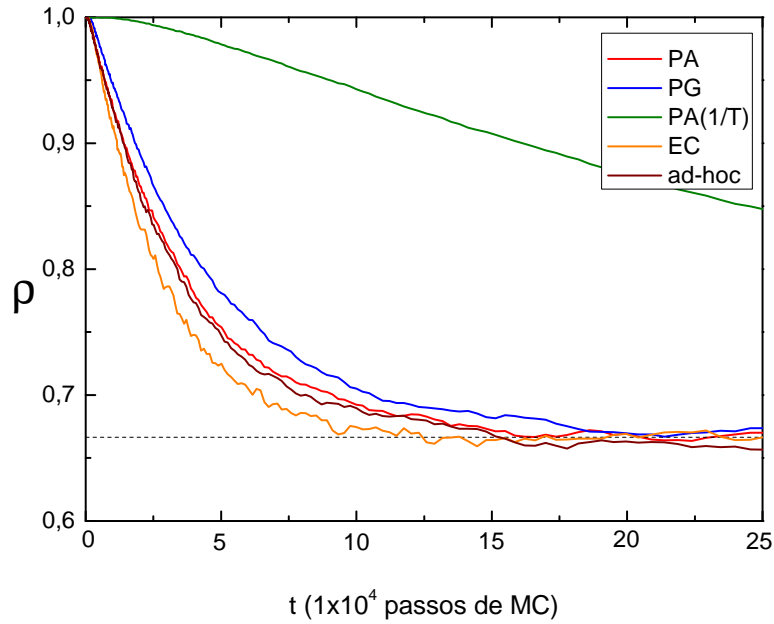


Figura 5.7: Evolução temporal do parâmetro de ordem ρ versus o tempo t (em passos de Monte Carlo) para o modelo BEG na coexistência de fases $(\bar{D}^*, \bar{T}_1) = (8,0000; 0,5000)$ para a rede com tamanho linear $L = 20$. A linha pontilhada corresponde ao estado estacionário $\rho_0 = 2/3$.

Isso pode ser entendido levando em consideração que, usando o critério $PA(1/T)$, as temperaturas intermediárias se concentram muito próximas de T_1 . Consequentemente T_5 fica ‘relativamente distante’ de T_6 implicando que a frequência de troca entre essas temperaturas é baixa e portanto, o sistema tem dificuldade em acessar as configurações de temperaturas mais elevadas. Apesar disto, todos os critérios são capazes de promover ao sistema um tunelamento entre as fases em coexistência, conforme mostrado na figura 5.9 (embora com o critério $PA(1/T)$ as flutuações em torno do valor de equilíbrio são maiores, conforme esperado). Isto contrasta com resultados obtidos das simulações com o algoritmo PT, conforme mostrado na figura 5.10.

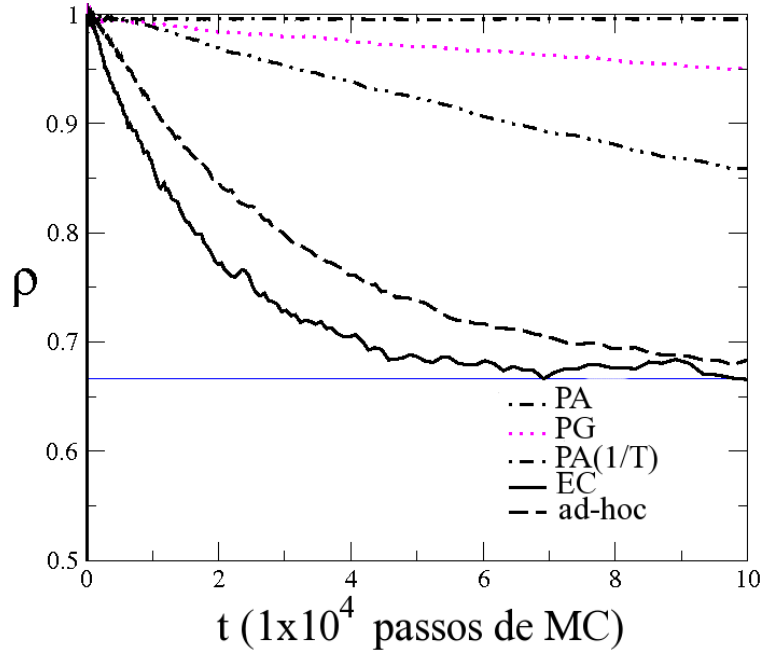


Figura 5.8: Evolução temporal do parâmetro de ordem ρ versus o tempo t (em passos de Monte Carlo) para o modelo BEG na coexistência de fases $(\bar{D}^*, \bar{T}_1) = (8, 0000; 0, 5000)$ para a rede com tamanho linear $L = 20$ por meio do PT [48]. A linha pontilhada corresponde ao estado estacionário $\rho_0 = 2/3$. Adaptado a referência [48].

Na tabela 5.6 podemos observar que, como consequência da flutuação de ρ mais longe do valor de equilíbrio, quando usada a distribuição $PA(1/T)$, podemos observar a maior incerteza no cálculo do valor médio ρ .

	PA	PG	PA(1/T)	EC	<i>ad-hoc</i>
Média	0,664(3)	0,662(3)	0,665(9)	0,662(2)	0,667(2)

Tabela 5.6: Valor médio da densidade ρ na coexistência de fases $(\bar{D}^*, T_1) = (8,0000; 0,5000)$ após descartar 10^6 passos de MC. Foram realizadas 200 medidas realizadas cada 10^7 passos de MC como mostrado na Figura.5.9.

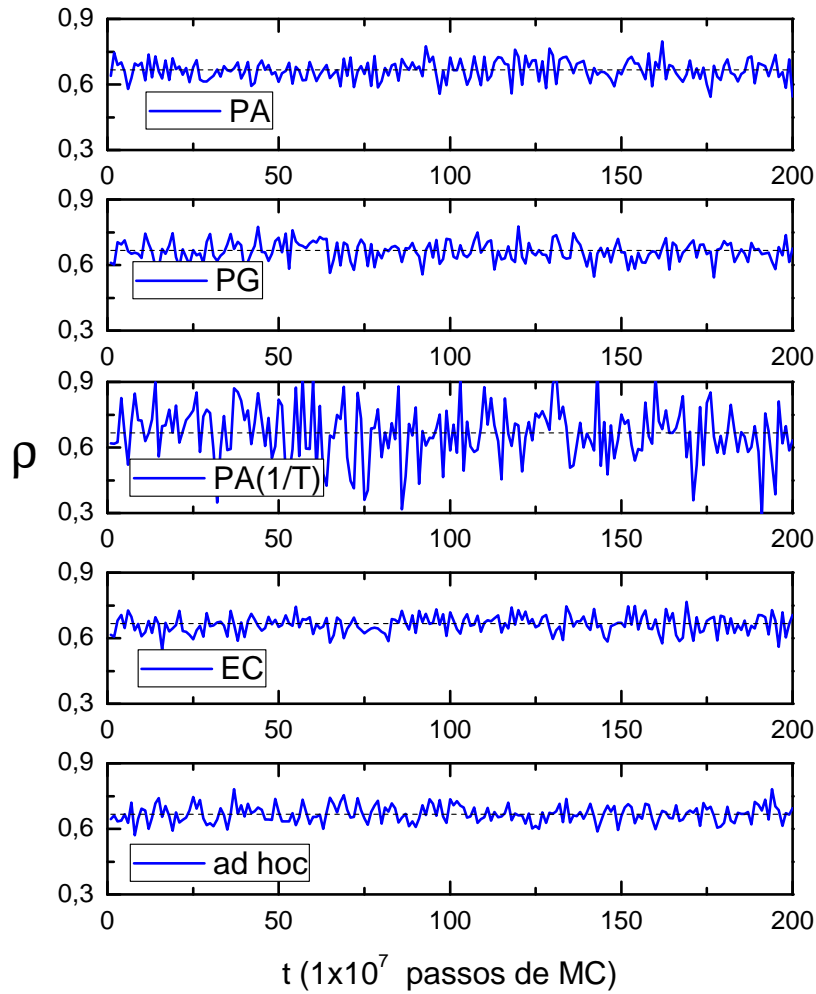


Figura 5.9: Parâmetro de ordem ρ versus o tempo t na coexistência de fases $(\bar{D}^*, T_1) = (8,0000; 0,5000)$ após descartarmos 10^6 passos de MC para a distribuição das temperaturas de acordo com os critérios: PA, PG, PA(1/T), *ad-hoc*, e EC. As linha pontilhadas correspondem ao estado estacionário $\rho_0 = 2/3$. Uma análise semelhante a da figura 5.7 mostra convergência das curvas referentes a todos os critérios curvas após descartamos 10^7 passos de MC.

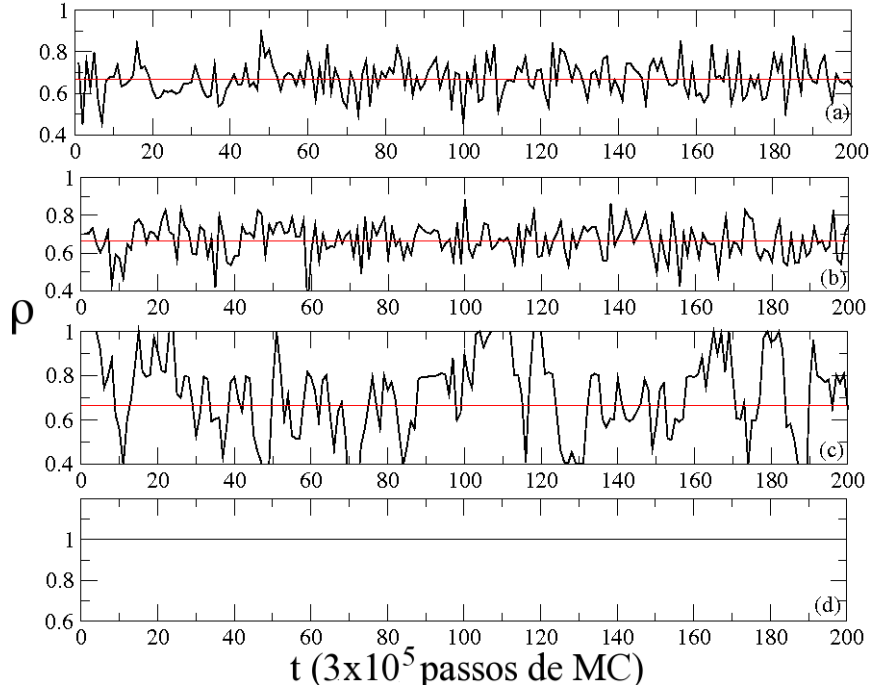


Figura 5.10: Parâmetro de ordem ρ versus o tempo t na coexistência de fases $(\bar{D}^*, T_1) = (8, 0000; 0, 5000)$ após descartarmos 10^6 passos de MC para a distribuição das temperaturas de acordo com os critérios: CE, *ad-hoc*, PG e PA($1/T$) usando o algoritmo PT. As linha pontilhadas correspondem ao estado estacionário $\rho_0 = 2/3$. Adaptado a referência [48].

Finalmente, estendemos a presente análise para a coexistência entre as fases gasosa e líquida de baixa densidade (LBD) no modelo de Bell-Lavis. Em semelhança ao estudo realizado no PT, consideramos a temperatura localizada em $T_1 = 0, 1000$. Neste caso, a transição ocorre para o potencial químico $\bar{\mu}^* = -1, 6500(1)$, que é idêntica (até a quarta casa decimal) ao ponto de transição $\bar{\mu}^* = -1, 65$ calculado a $T = 0$, conforme mostramos no capítulo anterior. As simulações foram realizadas na rede com tamanho linear $L = 18$ e adotando a temperatura extrema $T_R = 0, 4200$ e também $R = 6$ réplicas foram consideradas. Os valores das temperaturas distribuídas de acordo com os critérios *ad-hoc* e EC estão mostrados na Tabela.5.7.

Critério	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
<i>ad-hoc</i>	0,1000	0,3057	0,3460	0,3867	0,4067	0,4200
EC	0,1000	0,2837	0,3456	0,3756	0,3973	0,4200

Tabela 5.7: Distribuição das $R = 6$ temperaturas de acordo com os critérios *ad-hoc* e EC para o modelo de Bell-Lavis na coexistência de fases $(\bar{\mu}^*, T_1) = (-1, 6500; 0, 1000)$.

Em similaridade ao estudo para os modelos BC e BEG, a figura 5.11 mostra a evolução temporal do parâmetro de ordem ρ partindo da configuração inicial da rede totalmente preenchida por moléculas.

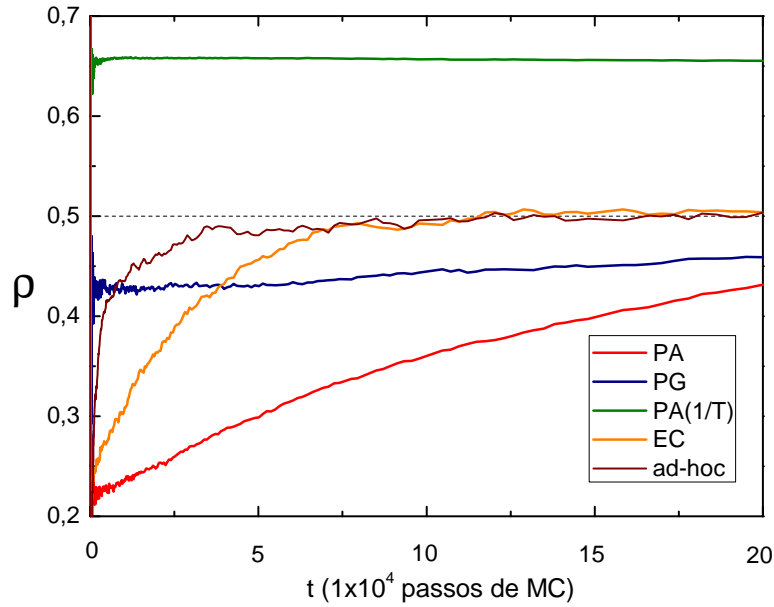


Figura 5.11: Evolução temporal do parâmetro de ordem ρ versus o tempo (em passos de Monte Carlo) para o modelo Bell-Lavis na coexistência de fases $(\bar{\mu}^*, \bar{T}_1) = (-1, 6500; 0, 1000)$ para a rede com tamanho linear $L = 18$. A linha pontilhada corresponde ao estado estacionário $\rho_0 = 1/2$.

Neste caso, a convergência deverá ocorrer para um valor de densidade próximo de $\rho_0 = 1/2$. Isto pode ser entendido lembrando-se que temos a coexistência entre uma fase LBD que é triplamente degenerada (com $\rho \sim 2/3$) com uma fase gasosa (com $\rho \sim 0$) e portanto elas contribuem para a densidade como $3 \times (2/3)/4$ e $1 \times (0)/4$, respectivamente. Dessa maneira, no estado

estacionário a densidade deve assumir o valor $\rho_0 = 1/2$. Podemos observar que a diferença no tempo de convergência é mais acentuada que nos modelos BC e BEG e que além disso, apenas nas simulações com os critérios EC e *ad-hoc*, houve convergência para o estado estacionário até 2×10^5 passos de Monte Carlo. Embora inicialmente haja uma evolução mais rápida em direção ao valor estacionário por meio do critério *ad-hoc* do que com o EC, o valor $\rho_0 = 1/2$ é atingido praticamente ao mesmo tempo por ambos critérios. Portanto, em contraste com o PT (figura 5.12), não é possível decidirmos se o critério EC é superior ao *ad-hoc* neste caso.

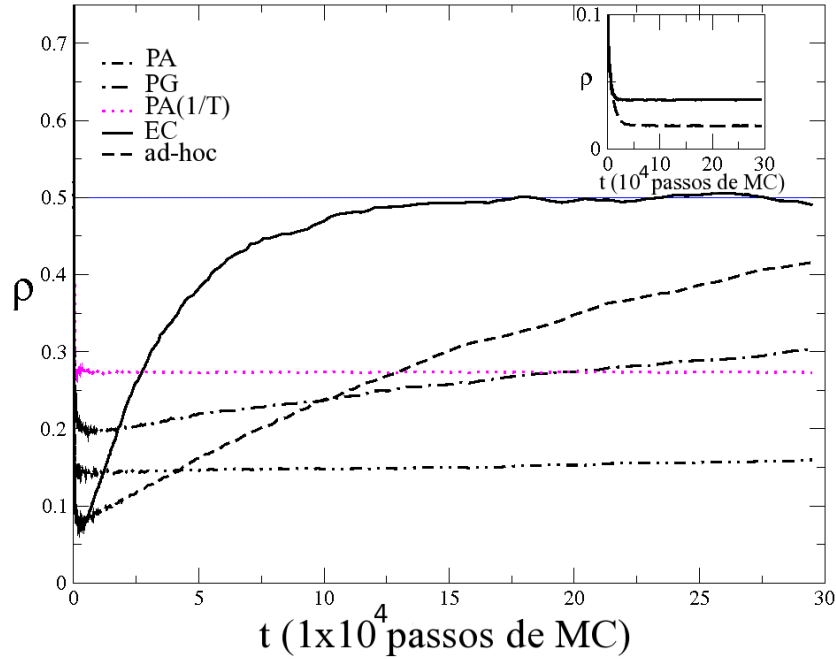


Figura 5.12: Evolução temporal do parâmetro de ordem ρ versus o tempo (em passos de Monte Carlo) para o modelo Bell-Lavis na coexistência de fases $(\bar{\mu}^*, \bar{T}_1) = (-1, 6500; 0, 1000)$ para a rede com tamanho linear $L = 18$ usando o PT. A linha pontilhada corresponde ao estado estacionário $\rho_0 = 1/2$. Adaptado a referência [48].

Observamos que a diferença entre os resultados do PT e ST são praticamente equivalentes. No entanto, as simulações com o PT, só convergem para o valor estacionário se trocas entre réplicas não-adjacentes forem consideradas (ver o ‘inset’ da figura 5.12).

Na última análise, figura 5.13 e tabela 5.8, mostramos o tunelamento entre fases partindo da configuração inicial com a rede totalmente preenchida. Foram também descartadas 10^6 passos de MC para que o sistema passasse a gerar as configurações consistentes com o estado estacionário.

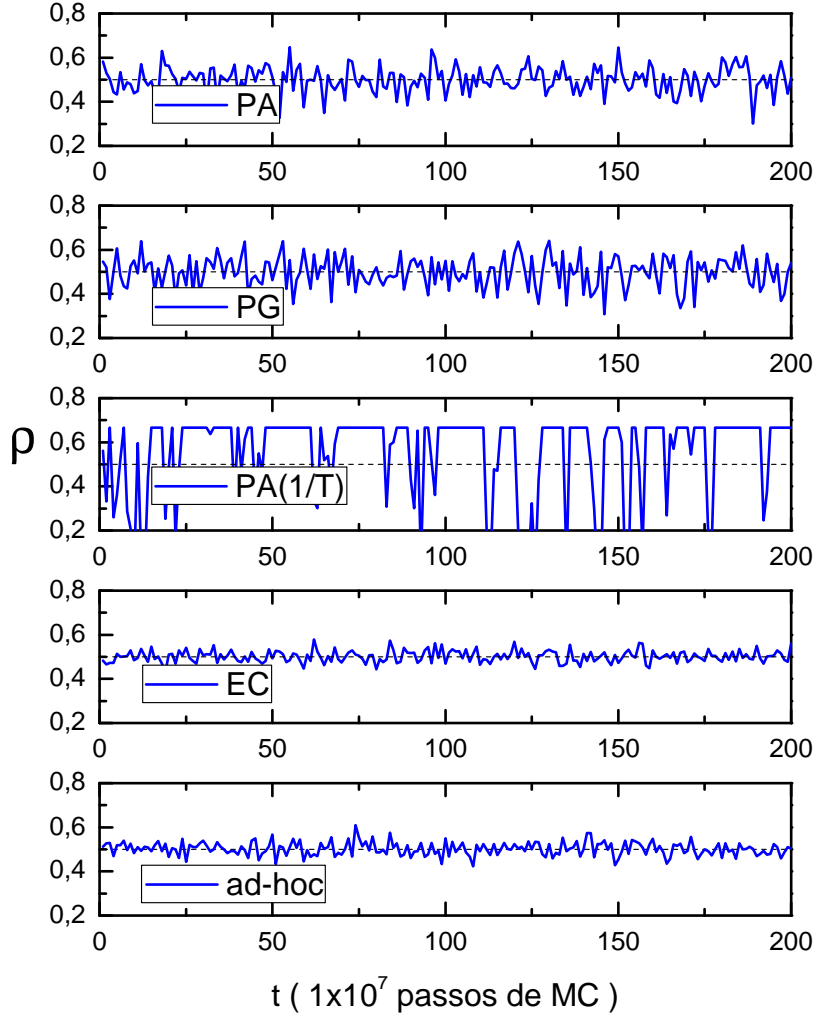


Figura 5.13: Parâmetro de ordem ρ versus o tempo t na coexistência de fases $(\bar{\mu}^*, T_1) = (-1, 6500; 0, 1000)$ após descartar 10^6 passos de MC para a distribuição das temperaturas de acordo com os critérios: PA, PG, PA(1/T), *ad-hoc*, e EC. As linhas pontilhadas correspondem ao estado estacionário $\rho_0 = 1/2$.

Podemos observar que, também para distribuição de temperaturas com o

critério $PA(1/T)$, o sistema fica preso na fase LBD durante várias centenas de passos de MC. Também os critérios *ad hoc* e EC são ligeiramente superiores aos critérios PA e PG, embora as médias sejam próximas entre si. Isto contrasta também com os resultados obtidos pelo PT (figura 5.14), onde o critério EC é consideravelmente superior aos demais.

	PA	PG	$PA(1/T)$	EC	<i>ad-hoc</i>
Média	0,5005(4)	0,4994(5)	0,554(1)	0,5020(1)	0,5023(2)

Tabela 5.8: Valor médio e desvio padrão da densidade ρ na coexistência de fases $(\bar{\mu}^*, T_1) = (-1, 6500; 0, 1000)$ após descartar 10^6 passos de MC. Foram realizadas 200 medidas realizadas cada 10^7 passos de MC como mostrado na Figura.5.13.

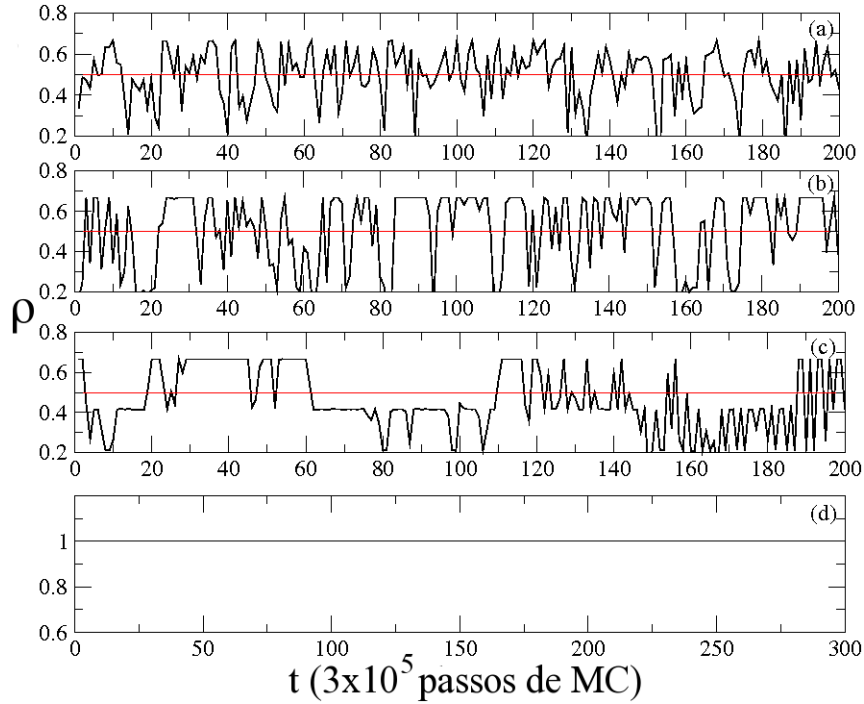


Figura 5.14: Parâmetro de ordem ρ versus o tempo t na coexistência de fases $(\bar{\mu}^*, T_1) = (-1, 6500; 0, 1000)$ após descartar 10^6 passos de MC para a distribuição das temperaturas de acordo com os critérios: CE, *ad-hoc*, PG e $PA(1/T)$ usando o PT. As linhas pontilhadas correspondem ao estado estacionário $\rho_0 = 1/2$. Adaptado a referência [48].

5.4 Conclusões

Neste estudo preliminar, comparamos diferentes critérios de distribuição da temperatura para as simulações com o algoritmo ST e comparamos os resultados com as simulações usando o algoritmo PT [48]. Adotamos conjuntos de seis temperaturas distribuídas em um mesmo intervalo de acordo com os critérios: progressão aritmética, progressão geométrica da temperatura, progressão aritmética com o inverso da temperatura, entropia constante e *ad-hoc*. Apenas trocas entre temperaturas adjacentes foram utilizadas nas simulações com o ST.

Consideramos as transições de fase contínuas e descontínuas em diferentes sistemas. Em todas as análises, a distribuição da temperatura de acordo com o critério de entropia constante mostrou-se ligeiramente superior embora os resultados sejam muito próximos aos obtidos usando a distribuição de temperatura de acordo com o critério *ad-hoc*. Vale a pena ressaltar que, para comparar os resultados, a probabilidade de troca entre temperaturas adjacentes seja de 30% foi considerada para escolha do conjunto de temperaturas de acordo com o critério *ad-hoc*.

Em comparação com as simulações usando o algoritmo PT, os resultados obtidos das diferentes distribuições apresentam diferenças menos acentuadas. No entanto, nas simulações com o ST, o tunelamento entre fases acontece para todas as distribuições enquanto que, para o PT, em alguns casos, o critério EC é o único no qual o tunelamento entre fases acontece se forem consideradas apenas as trocas entre réplicas adjacentes. Esses resultados nos serviram de inspiração para propormos um novo critério de seleção das temperaturas e sua dependência com o número de réplicas (não considerado neste capítulo), conforme mostraremos no capítulo seguinte.

Capítulo 6

Considerações sobre o Algoritmo Simulated-Tempering

Conforme mencionamos anteriormente, diferentes fatores dentre eles o conjunto de temperaturas e os pesos associados possuem grande importância no *simulated tempering*. Neste capítulo analisaremos em detalhes a influência destes ingredientes. Na primeira parte, inspirados pelos resultados obtidos no capítulo anterior, propomos um critério alternativo para uma escolha apropriada de um conjunto de temperaturas em simulações com o ST. A idéia central desse procedimento consiste em explorar, a frequência global em que as diferentes fases na coexistência são visitadas.

Em seguida, faremos um estudo sobre o papel dos pesos, mais especificamente analisaremos os pesos aproximados, propostos por Vijay e Pande [55]. Sua grande vantagem em relação aos pesos ‘exatos’ (baseados no cálculo da energia-livre) reside no fato de que eles dependem somente da energia média do sistema, uma quantidade diretamente calculada a partir das simulações numéricas. Embora sua obtenção torna-se relativamente simples com o método proposto no capítulo 5, sua generalização torna-se complexa para sistemas mais complexos.

6.1 Conjunto ótimo de temperaturas

Motivados pelas idéias do capítulo anterior, aqui propomos um novo protocolo para seleção de conjuntos ótimos de temperaturas que otimizem a amostragem do espaço de fase. Esse processo para seleção do conjunto ótimo de temperaturas tem como base a frequência fixa de troca de temperaturas (FFTT) e pode ser representado esquematicamente como na figura 6.1 .

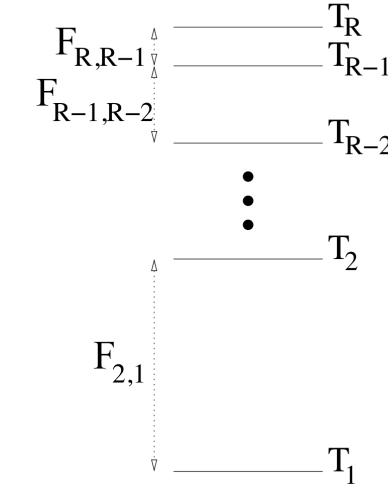


Figura 6.1: Esquema de seleção do conjunto ótimo de temperaturas baseado na FFTT. A partir de T_1 encontra-se, para um valor constante para a frequência de troca entre as T_{R-1} temperaturas sucessivas.

Mais especificamente, a partir da temperatura de interesse T_1 , escolhe-se temperaturas subsequentes $T_2 < T_3 \dots < T_R$ de forma que a frequência de troca resultante $F_{r+1,r}$ entre as temperaturas sucessivas T_r e T_{r+1} seja igual a um valor constante F . Aqui definimos F como a razão $F_{r+1,r} = \mathcal{N}_{r+1,r} / \mathcal{N}_{MC}$, onde $\mathcal{N}_{r+1,r}$ e \mathcal{N}_{MC} representam o número de trocas entre as temperaturas T_r e T_{r+1} e número de passos de Monte Carlo usados na simulação, respectivamente. É importante observar que a temperatura extrema T_R é automaticamente determinada nesse procedimento, em contraste com as abordagens

mencionadas na seção anterior.

Consideramos primeiramente o caso de $R = 3$ temperaturas. Nas tabelas 6.1 e 6.2, mostramos alguns conjuntos de temperaturas para diferentes frequências para os modelos BEG e Bell-Lavis (BL), respectivamente. Da mesma forma que fizemos no capítulo anterior, para o modelo BEG consideramos $T_1 = 0,50$ e $D = 8,0$ e para o BL tomamos $T_1 = 0,10$ e $\mu = 1,65$.

F	5×10^{-2}	1×10^{-2}	$6 \times 10^{-4} (F_{otm})$	10^{-5}
T_1	0,50	0,50	0,50	0,50
T_2	1,35	1,45	1,60	1,82
T_3	1,70	1,88	2,05	2,33

Tabela 6.1: Conjuntos de $R = 3$ temperaturas para o modelo BEG, pra diferentes valores da frequência fixa de troca F entre as temperaturas.

F	$2,5 \times 10^{-2}$	3×10^{-3}	$2 \times 10^{-4} (F_{otm})$	10^{-5}
T_1	0,10	0,10	0,10	0,10
T_2	0,25	0,28	0,32	0,35
T_3	0,33	0,38	0,43	0,48

Tabela 6.2: Conjuntos de $R = 3$ temperaturas para o modelo BL, pra diferentes valores da frequência fixa de troca entre as temperaturas F.

Conforme mencionado, uma vez encontrado um dado conjunto, precisamos verificar sua adequabilidade, isto é, se ele é eficiente. Como nosso principal objetivo reside no estudo de transições de primeira-ordem em baixas temperaturas, o estudo do tunelamento entre as fases é uma medida apropriada. Um tunelamento apropriado leva a obtenção de médias de acordo com a função \mathcal{W} , que descrevemos na seção 2.3. Conforme vimos anteriormente, para os modelos que estamos estudando aqui, na coexistência de fases as médias obtidas das simulações devem ser consistentes (ou próximas à medida que aumentamos a temperatura) com $2/3$ (BEG) e $1/2$ (BL). Por outro lado, um ‘aprisionamento’ numa fase ou numa dada região do espaço

de fases levará a valores constantes das grandezas (típicos da fase na qual o sistema está aprisionado), ou ainda apresentando grandes flutuações.

Numa análise preliminar, comparamos o decaimento da densidade ρ em função do tempo t para o modelo BEG, conforme mostrado na figura 6.2 partindo de uma configuração inicial totalmente ordenada para um conjunto de $R = 3$ temperaturas. Como pode ser visto, existe uma frequência intermediária F_{otm} , no qual o decaimento para o valor estacionário $2/3$ é mais rápido. Ao contrário, frequências extremas levam a um tempo suficientemente maior de decaimento.

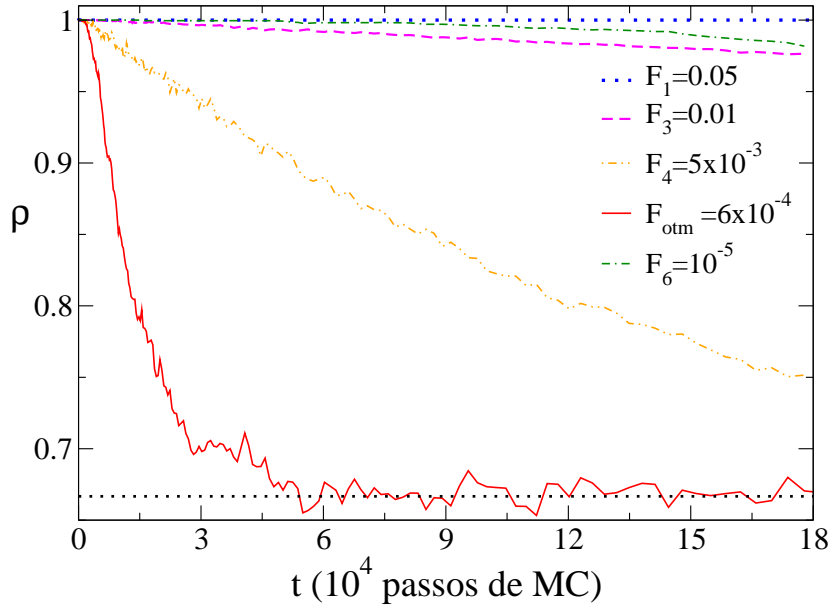


Figura 6.2: Evolução temporal do parâmetro de ordem ρ versus o tempo t (em passos de Monte Carlo) para o modelo BEG na coexistência de fases. A linha pontilhada corresponde ao estado estacionário $2/3$ e F indica os diferentes valores da frequência fixa de troca entre temperaturas.

Isto é reforçado na figura 6.3, onde estudamos o tunelamento entre as fases, medido a partir de valores da densidade ρ em função do tempo t para o modelo BEG (esquerda) e Bell-Lavis (BL) (direita), após descartar uma

quantidade apropriada de passos de Monte Carlo iniciais.

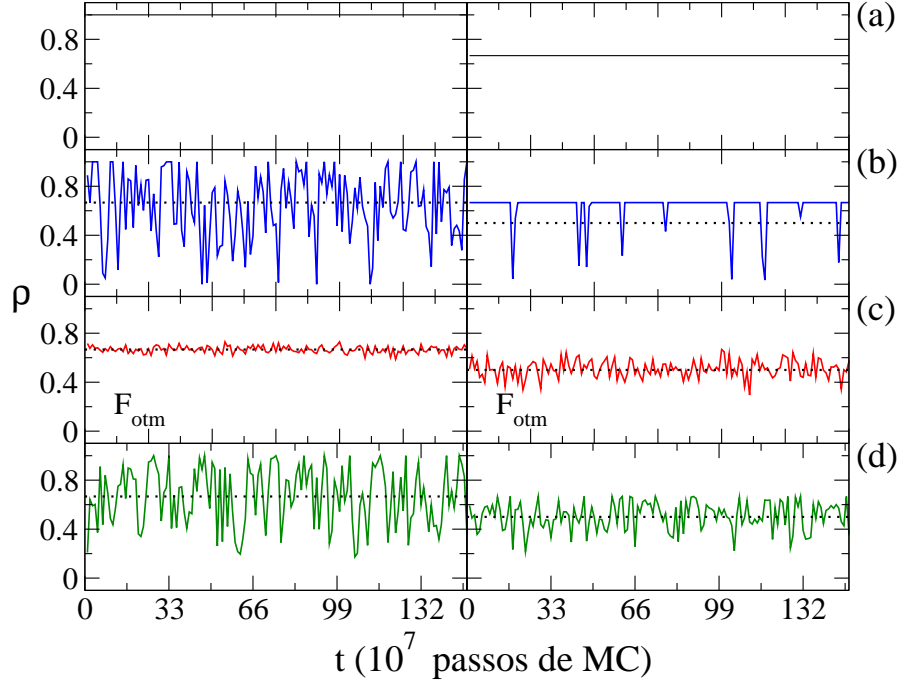


Figura 6.3: Evolução temporal do parâmetro de ordem ρ versus o tempo t (em passos de Monte Carlo) na coexistência de fases com $N = 3$. Resultados para os modelos BEG (coluna esquerda) e BL (coluna direita), onde (a), (b), (c), e (d) representam os quatro conjuntos \mathcal{T}_R na mesma ordem apresentados nas Tabelas 6.1 (BEG) e 6.2 (BL). As linhas tracejadas correspondem a $\rho_0 = 2/3$ (BEG) e $1/2$ (BL).

Poemos observar a existência de aprisionamentos (quadros (a) e (b)) indicando que nos dois primeiros casos as temperaturas são muito baixas e F deve ser aumentado, de forma a elevar as mesmas. Por outro lado, em (d) também notamos aprisionamento, resultantes de uma frequência muito baixa e portanto, temperaturas mais altas. Para a mesma frequência intermediária da figura 6.3, quadro (c), temos uma afinação apropriada, que leva à frequência ótima F_{otm} , dando origem a um tunelamento frequente entre as diferentes fases. Lembrando que os valores médios de ρ obtidos são consistentes com

os valores estacionários $\rho_0 = 2/3$ e $1/2$ que calculamos anteriormente para os modelos BEG e BL, respectivamente para a coexistência de fases.

Na Figura 6.4, estendemos este procedimento para um conjunto de $R = 4$ temperaturas, cujos conjuntos de temperaturas para diferentes frequências são mostrados nas tabelas 6.3 e 6.4.

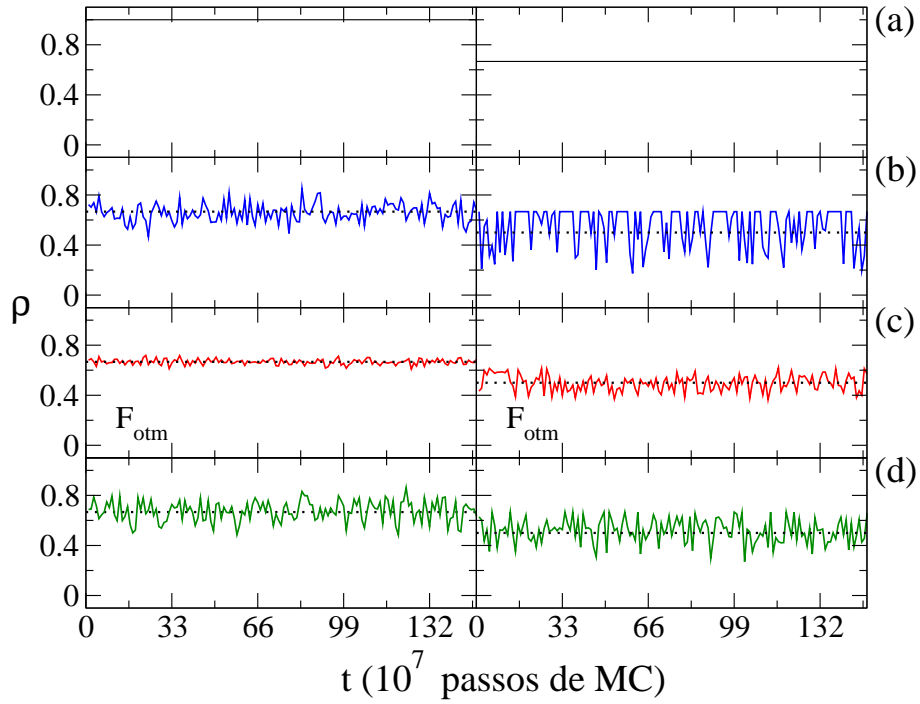


Figura 6.4: Evolução temporal do parâmetro de ordem ρ versus o tempo t (em passos de Monte Carlo) na coexistência de fases com $R = 4$. Resultados para os modelos BEG (coluna esquerda) e BL (coluna direita), onde (a), (b), (c), e (d) representam os quatro conjuntos na mesma ordem apresentados nas Tabelas 6.3 (BEG) e 6.4 (BL). As linhas tracejadas correspondem a $\rho_0 = 2/3$ (BEG) e $1/2$ (BL).

Portanto, assim como para $R = 3$, para $R = 4$ foi possível encontrarmos um conjunto ótimo de temperaturas possibilita (caso de transições descontínuas) a simulação cruzar de forma eficiente e apropriada as ‘diferentes regiões do espaço de fases’.

F	$1,1 \times 10^{-1}$	5×10^{-2}	$2 \times 10^{-2} (F_{otm})$	10^{-4}
T_1	0,50	0,50	0,50	0,50
T_2	1,25	1,35	1,40	1,45
T_3	1,55	1,70	1,80	1,88
T_4	1,78	1,95	2,04	3,20

Tabela 6.3: Conjuntos de $R = 4$ temperaturas para o modelo BEG, pra diferentes valores da frequência fixa F de troca entre as temperaturas .

F	$1,5 \times 10^{-1}$	7×10^{-2}	$1 \times 10^{-2} (F_{otm})$	10^{-5}
T_1	0,10	0,10	0,100	0,10
T_2	0,20	0,23	0,27	0,29
T_3	0,25	0,30	0,34	0,39
T_4	0,29	0,39	0,43	0,50

Tabela 6.4: Conjuntos de $R = 4$ temperaturas para o modelo BL, pra diferentes valores da frequência fixa F de troca entre as temperaturas.

Comparando esquemas para escolha das temperaturas

Um próximo passo do nosso estudo consiste na comparação do critério FFTT, com outros já existentes. Por simplicidade, vamos compará-lo com uma distribuição seguindo uma progressão aritmética (PA), pela praticidade, e também de acordo com o critério de entropia constante (EC), conforme discutido no capítulo 5. Considerando as mesmas temperaturas extremas T_1 e T_R , repetimos as análises anteriores (decaimento para o valor estacionário e tunelamento entre as fases), para $R = 3$ e $R = 4$ temperaturas cujos resultados são apresentados nas figuras 6.5 ($R = 3$) e 6.6 ($R = 4$) para o modelo BEG.

Fica claro que a receita FFTT fornece a mais rápida convergência em direção a ρ_0 . Além disso, os valores médios obtidos com o tunelamento com o critério FFTT (2/3) são mais precisos que as estimativas $\langle \rho \rangle_{EC} = 0,61(5)$ e $\langle \rho \rangle_{AP} = 0,67(2)$. Isto se reflete no tunelamento entre as fases ser substancialmente mais frequentes do que para as distribuições AP e CE.

Apesar de a FFTT ser ainda melhor do que AP e CE, a diferença torna-se menos pronunciada para $R = 4$. De fato, as médias $\langle \rho \rangle_{EC} = 0,661(6)$ e $\langle \rho \rangle_{AP} = 0,666(3)$ são bem mais próximas do valor estacionário $2/3$. Isto deve ser esperado uma vez que para um maior número de réplicas, desde que o conjunto de temperaturas seja devidamente escolhido, os valores das temperaturas intermediárias assumem um papel menos importante, em conformidade com os resultados do capítulo 5.

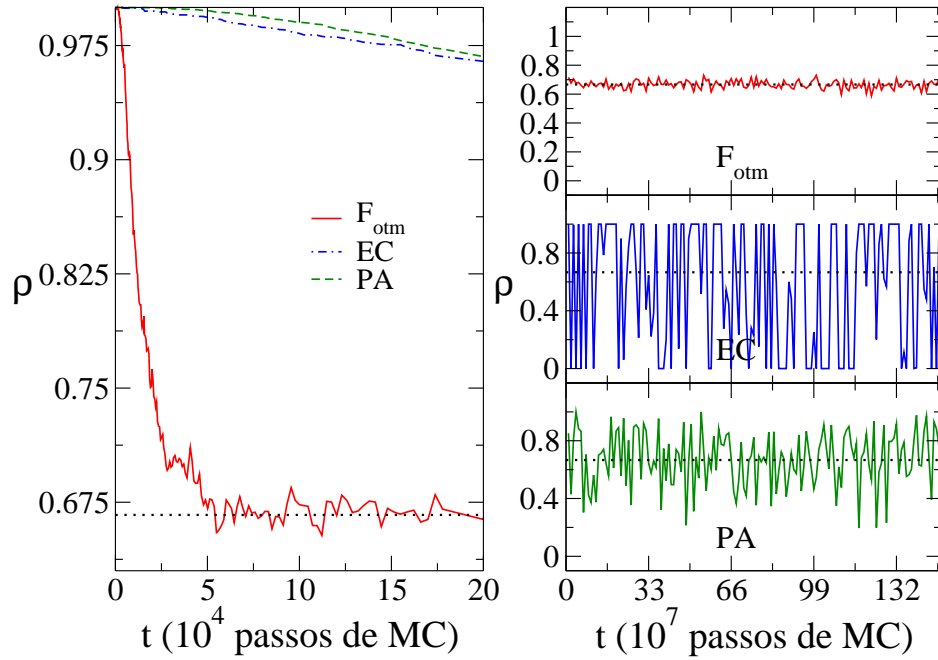


Figura 6.5: Simulações para o modelo BEG com $R = 3$ considerando diferentes distribuições de temperaturas. Painel esquerdo: evolução temporal de ρ em função do tempo t (em passos de MC). Painel direito: tunelamento entre fases no estado estacionário (observar as diferentes escalas de ρ em cada figura). As linhas tracejadas indicam o valor de $\rho_0 = 2/3$ no equilíbrio. A temperatura definida para AP segue diretamente (desde que T_1 e $T_{R=3}$ sejam fornecidas) e a temperatura intermediária para a EC é $T_2 = 1,88$.

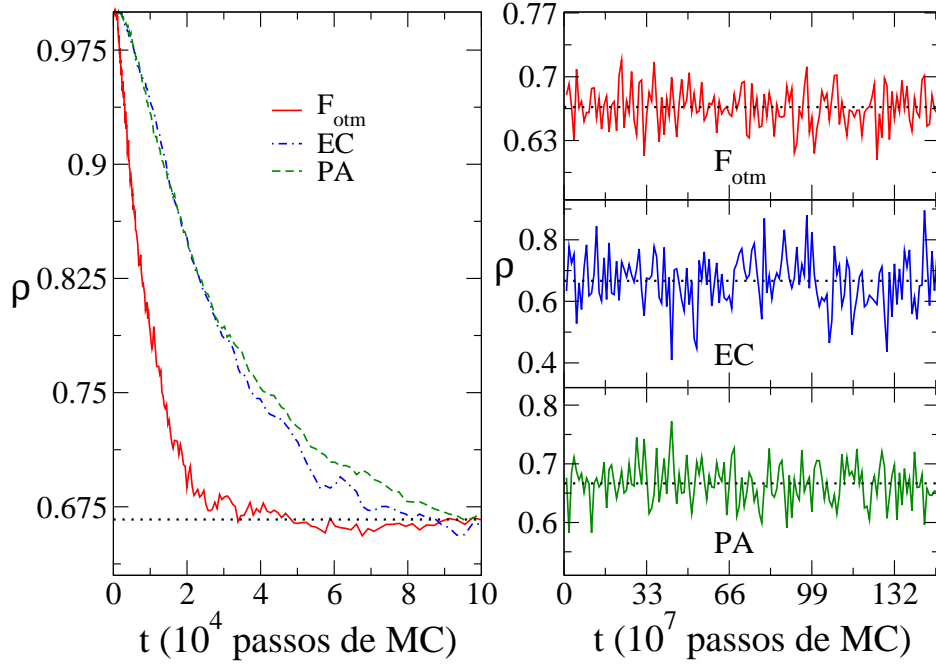


Figura 6.6: Simulações para o modelo BEG com $R = 4$ e usando diferentes esquemas para escolha das temperaturas. Painel esquerdo: evolução temporal de ρ em função do tempo t (em passos de MC). Painel direito: tunelamento entre fases no estado estacionário para as distribuições AP, EC e FFTT. Para a distribuição EC as temperaturas intermediárias valem $T_2 = 1,75$ e $T_3 = 1,95$.

Repetimos esse procedimento para $R = 6$, com o resultado para a frequência de tunelamento entre fases no estado estacionário mostrado na figura 6.7. Podemos observar na tabela 6.5 que a abordagem FFTT fornece estimativas mais precisas, especialmente para BL.

	FFTT	EC	PA
BEG	0,667(2)	0,666(2)	0,666(2)
BL	0,501(3)	0,52(1)	0,51(1)

Tabela 6.5: Valor médio da densidade ρ para os modelos BEG e BL na coexistência de fases após descartar 10^4 passos de MC. Foram feitas 150 medidas realizadas cada 10^7 passos de MC conforme mostrado na figura 6.7.

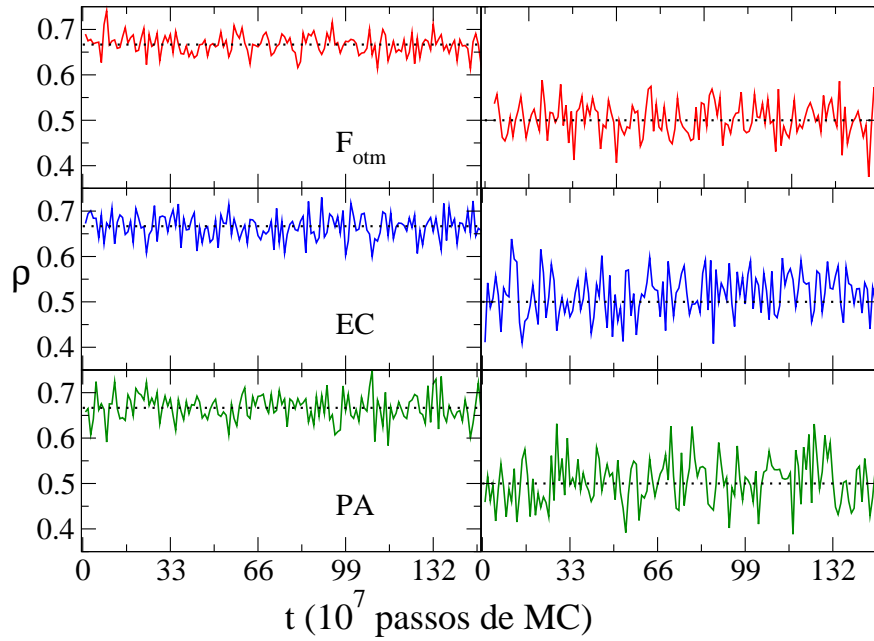


Figura 6.7: Tunelamento entre fases no estado estacionário para os modelos BEG (painel esquerdo) e BL (painel direito) para $R = 6$ usando diferentes esquemas para determinar o conjunto de temperaturas. As linhas tracejadas indicam o valor de $\rho = 2/3$ (BEG) e $1/2$ (BL) no equilíbrio. Em todos os casos as temperaturas extremas são $T_1 = 0,5$ e $T_6 = 2,06$ (BEG); e $T_1 = 0,1$ e $T_6 = 0,43$ (BL). Para as distribuições, *FFTT* e *EC*, as temperaturas intermediárias são, respectivamente: $\{125; 1,55; 1,78; 1,95\}$ e $\{1,61; 1,82; 1,94; 2,00\}$ (BEG); e $\{0,23; 0,30; 0,32; 0,39\}$ e $\{0,31; 0,36; 0,40; 0,41\}$ (BL).

Estendendo a análise para outros tamanhos de sistema e outros valores

do parâmetro de controle, podemos ver que nosso critério de escolha das temperaturas funciona igualmente bem, com mostrado na figura 6.8.

Podemos observar a concordância entre os resultados das simulações e das curvas contínuas, que obedecem a equação 2.17 proposta para caracterizar transições de primeira ordem em baixas temperaturas [26]. Para o modelo BEG, os resultados apresentam excelente concordância com resultados obtidos por algoritmos de aglomerados e provenientes do *Parallel-Tempering*. Embora não se disponha de resultados de outros métodos para o BL, a precisão dos nossos resultados bem como ele ser descrito pela equação 2.17 (que é consistente com as teorias de tamanho finito para transições de primeira-ordem) atestam a confiabilidade dos nossos resultados.

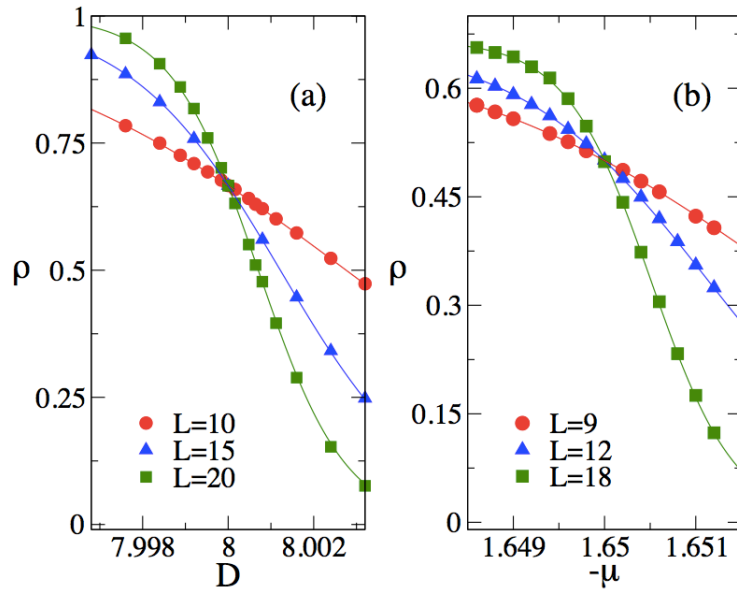


Figura 6.8: Parâmetro de ordem ρ em função do parâmetro de controle da transição para os modelos BEG (a) e BL (b). Resultados das simulações (símbolos) com o algoritmo ST, para $R = 3$ considerando o conjunto de temperaturas correspondente a F_{otm} nas tabelas 6.1 e 6.2. As linhas contínuas são obtidas a partir da expressão geral \mathcal{W} para ρ (onde apenas quatro pontos da simulação são necessários para determinar os coeficientes a , b e c na equação 2.16). L indica o tamanho linear do sistema.

6.2 Analisando pesos aproximados

Nesta seção direcionamos nossa atenção para uma das maiores dificuldades para simulações com o ST, isto é, o cálculo dos pesos associados as temperaturas. Como já mencionado, a estimativa apropriada dos pesos é necessária para a amostragem uniforme do espaço de fase. Contudo, apesar do desenvolvimento de técnicas para o cálculo exato ou aproximado dos pesos, sua realização para sistemas complexos ainda apresentam limitações.

No contexto das técnicas aproximadas, exploraremos a abordagem proposta por Park e Pande [55]. Uma vez que a distribuição de probabilidades no algoritmo ST depende do peso relativo entre pares de temperatura, estima-se diretamente a diferença entre os pesos como:

$$w_j - w_i \approx (\beta_j - \beta_i)(U_j + U_i)/2. \quad (6.1)$$

Sendo $U_i = \langle \mathcal{H}_i \rangle$ a energia média do sistema. Tendo em vista que U_i é uma quantidade obtida diretamente das simulações, essa aproximação pode ser facilmente aplicada para um grande número de sistemas.

No entanto, pontos fundamentais precisam ser entendidos de forma a proporcionar-lhe um método prontamente útil. Primeiramente, precisamos ver como eles se comparam aos obtidos com pesos exatos (para os modelos com resultados disponíveis), e a sua dependência em relação ao conjunto temperaturas. Por esta razão, na primeira parte consideramos os mesmos modelos com mesmos parâmetros de controle dos diagramas de fase da seção anterior. Além disso, primeiramente usamos as frequências (e consequentemente os conjuntos de temperaturas) calculadas a partir dos pesos exatos. Para isto usaremos diferentes conjuntos de temperaturas, a fim de exemplificarmos o regime de baixas, intermediárias e altas frequências de troca entre temperaturas adjacentes.

Nas tabelas 6.6, 6.7 e 6.8, mostramos para o modelo BEG os conjuntos de temperaturas para $R = 3$, $R = 6$ e $R = 8$ (sendo R o numero de elementos do conjunto). Nas tabelas 6.9, 6.10 e 6.11, mostramos para o modelo BL, os conjuntos de temperaturas para $R = 3$, $R = 4$ e $R = 6$.

F	0,37	$6 \times 10^{-4} (F_{otm})$	10^{-5}
T_1	0,50	0,50	0,50
T_2	1,35	1,60	1,82
T_3	1,70	2,05	2,33

Tabela 6.6: Conjuntos de $R = 3$ temperaturas, para o modelo BEG. As frequências F foram obtidas das simulações usando os pesos exatos extraídos da referência [57].

F	0,37	$0,11(F_{otm})$	10^{-4}
T_1	0,50	0,50	0,50
T_2	1,12	1,25	1,70
T_3	1,24	1,55	2,14
T_4	1,34	1,78	3,20
T_5	1,42	1,95	4,34
T_6	1,50	2,06	6,10

Tabela 6.7: Conjuntos de $R = 6$ temperaturas, para o modelo BEG. As frequências F foram obtidas das simulações usando os pesos exatos extraídos da referência [57].

F	0,37	$0,21(F_{otm})$	10^{-4}
T_1	0,50	0,50	0,50
T_2	1,12	1,16	1,70
T_3	1,24	1,39	2,14
T_4	1,34	1,56	3,20
T_5	1,42	1,72	4,34
T_6	1,50	1,85	6,10
T_7	1,58	1,96	6,60
T_8	1,64	2,03	7,00

Tabela 6.8: Conjuntos de $R = 8$ temperaturas, para o modelo BEG. As frequências F foram obtidas das simulações usando os pesos exatos extraídos da referência [57].

F	0,025	$2 \times 10^{-4} (F_{otm})$	10^{-5}
T_1	0,10	0,10	0,10
T_2	0,25	0,32	0,35
T_3	0,33	0,43	0,48

Tabela 6.9: Conjuntos de $R = 3$ temperaturas, para o modelo BL. As frequências F foram obtidas das simulações usando os pesos exatos extraídos da referência [57].

F	0,15	$0,01(F_{otm})$	10^{-5}
T_1	0,10	0,10	0,10
T_2	0,20	0,27	0,29
T_3	0,25	0,34	0,39
T_4	0,29	0,43	0,50

Tabela 6.10: Conjuntos de $R = 4$ temperaturas, para o modelo BL. As frequências f foram obtidas das simulações usando os pesos exatos extraídos da referência [57].

F	0,20	$0,07(F_{otm})$	0,02
T_1	0,100	0,10	0,10
T_2	0,200	0,23	0,25
T_3	0,230	0,30	0,32
T_4	0,260	0,32	0,41
T_5	0,285	0,39	0,47
T_6	0,312	0,43	0,60

Tabela 6.11: Conjuntos de $R = 6$ temperaturas, para o modelo BL. As frequências F foram obtidas das simulações usando os pesos exatos extraídos da referência [57].

De acordo com as figuras 6.9 e 6.10, vemos que as frequências extremamente baixas ou extremamente altas não fornecem resultados precisos,

exibindo aprisionamentos em uma determinada fase, devido à baixas temperaturas ou poucas trocas.

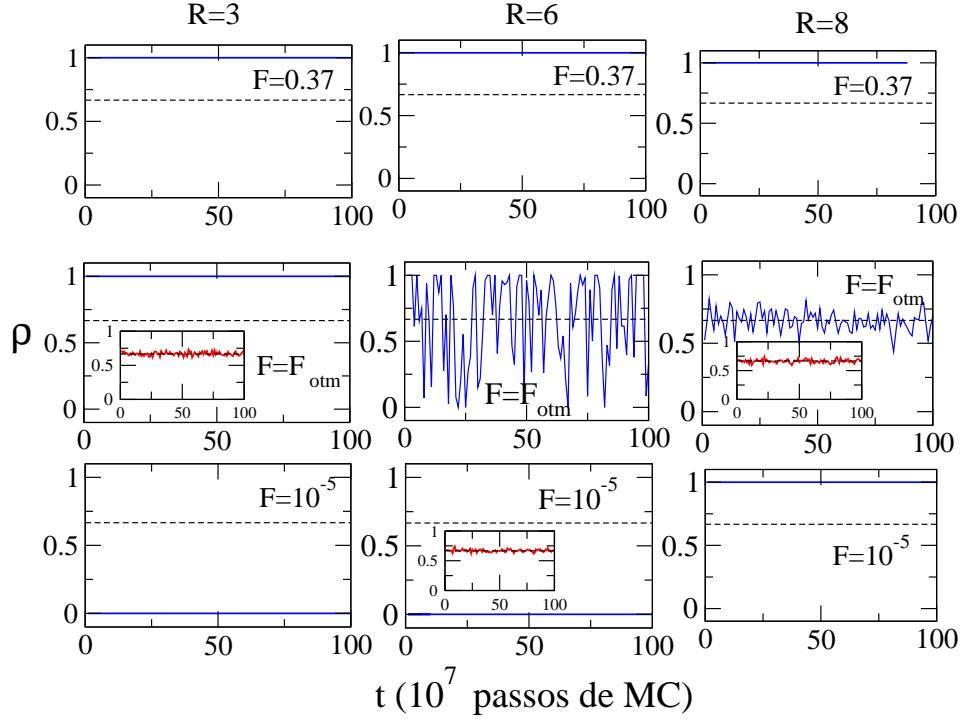


Figura 6.9: Parâmetro de ordem ρ como uma função de t para o modelo BEG. Valores distintos de F 's e N 's foram considerados na coexistência de fase, com conjuntos de temperaturas obtidos a partir da referência [57] mas usando os pesos aproximados. As linhas tracejadas correspondem ao valor constante $\rho_0 = 2/3$. Os 'insets' correspondem aos resultados dos pesos obtidos a partir do cálculo exato da energia livre.

Apenas para frequências intermediárias ($F = F_{otm}$) para $R = 6$ e $R = 8$, o tunelamento entre as fases coexistentes é verificado. No entanto, para $R = 6$ os valores médios apresentam um desvio acentuado do seu valor de equilíbrio $2/3$, indicando que, apesar do tunelamento entre as fases ocorrer, ainda não é eficiente. Resultados precisos são obtidos somente para $R = 8$, para o qual o tunelamento é mais frequente. Estes resultados apresentam diferença acentuada em comparação com aqueles obtidos usando pesos exatos, em que

para todos os tamanhos dos conjuntos de temperaturas (incluindo o conjunto com $R = 3$), é possível encontrar uma frequência ótima F_{otm} , garantindo tunelamento apropriado entre as fases. Assim, a primeira evidência sugere que a escolha do tamanho dos conjuntos R é mais importante com pesos aproximados do que quando se usa os pesos exatos.

Os resultados para o modelo BL mostrado na figura 6.10 nos levam a uma mesma conclusão, no qual somente para o maior conjunto $R = 6$ com F_{otm} ocorreu tunelamento apropriado entre as fases que coexistem.

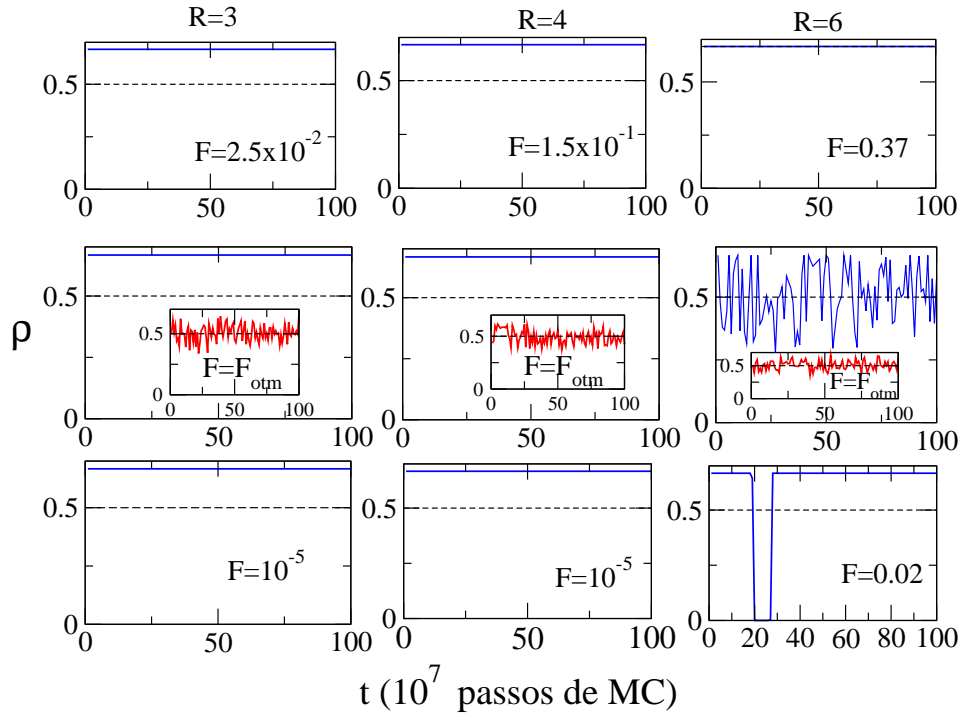


Figura 6.10: Parâmetro de ordem ρ como uma função de t para o modelo BL. Valores distintos de F 's e R 's foram considerados na coexistência de fases, com conjuntos de temperatura obtidos a partir da referência[57] mas usando os pesos aproximados. As linhas tracejadas correspondem ao valor constante $\rho_0 = 1/2$. Os 'insets' correspondem aos resultados de pesos obtidos a partir do cálculo exato da energia livre.

Uma dependência maior com o número de réplicas R pode ser entendida da seguinte forma: Dadas duas temperaturas quaisquer T_i e T_j , a frequência de troca obtida a partir dos pesos aproximados é mais baixa do que os daqueles com pesos exatos, cuja diferença se torna mais pronunciada para as escolhas ‘ótimas’. Para termos uma idéia mais precisa, consideremos novamente o modelo BEG com $R = 3$ a troca entre $T_1 = 0,5$ e $T_2 = 1,60$ (Tabela 6.6). Com os pesos exatos, a mudança entre as temperaturas acima ocorre com frequência $f_{otm} = 6 \times 10^{-4}$, enquanto que para os pesos aproximados ela vale 10^{-6} . Como um desempenho eficiente das simulações com o ST depende não somente das trocas frequentes, mas também de uma estimativa apropriada de todas temperaturas (incluindo as temperaturas extremas) o compromisso entre estes pontos é atingido (nas simulações com os pesos aproximados) apenas para maiores valores de R . Em tal regime (exemplificado para $R = 8$), a troca entre T_1 e T_2 (tabela 6.8) é realizado com frequência consideravelmente maior, $F = 0,015$.

Na Figura 6.11 confirmamos essas idéias para o modelo BEG, agora obtendo conjuntos de temperatura para $R = 6$ e $R = 8$ com frequências calculadas a partir dos pesos aproximados. Como nos casos anteriores, três frequências foram consideradas, com conjuntos de temperatura mostrado nas tabelas 6.12 e 6.13, para $R = 6$ e $R = 8$, respectivamente.

F	0,22	0,061(F_{otm})	0,015
T_1	0,50	0,50	0,50
T_2	1,0	1,10	1,160
T_3	1,270	1,475	1,60
T_4	1,466	1,760	1,913
T_5	1,625	1,962	2,128
T_6	1,760	2,1127	2,638

Tabela 6.12: Conjuntos de $R = 6$ temperaturas, para o modelo BEG, considerando frequências distintas F obtidos a partir dos pesos aproximados.

F	0,22	$0,061(F_{otm})$	0,015
T_1	0,50	0,50	0,50
T_2	1,0	1,10	1,160
T_3	1,270	1,475	1,60
T_4	1,466	1,760	1,913
T_5	1,625	1,962	2,128
T_6	1,760	2,1127	2,638
T_7	1,876	2,425	3,90
T_8	1,970	3,0	8,90

Tabela 6.13: Conjuntos de $R = 8$ temperaturas , para o modelo BEG, considerando frequências distintas F obtidos a partir dos pesos aproximados.

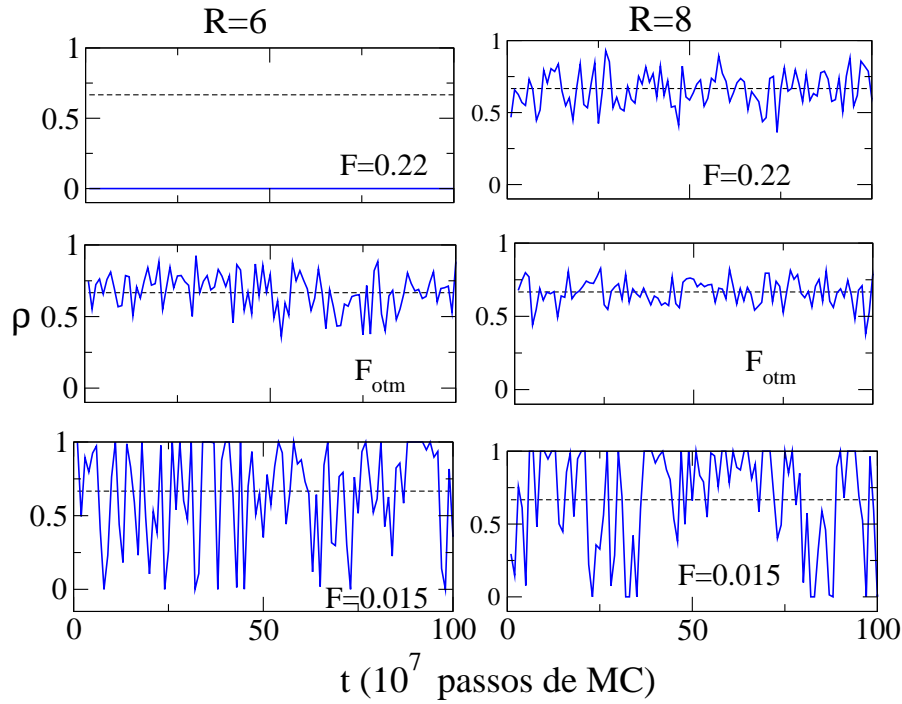


Figura 6.11: Para o modelo BEG e $T_1 = 0,5$, ρ versus t para valores distintos de F e R na coexistência de fases, com conjuntos de temperaturas obtidos a partir dos pesos aproximados. As linhas tracejadas correspondem a $\rho_0 = 2/3$.

Como mostrado na figura 6.11, maiores valores de F proporcionam trocas mais frequentes, mas não eficientes, pois as temperaturas T_R obtidas são muito baixas. Por outro lado F muito pequeno fornece T_R elevado, mas as trocas de temperaturas dificilmente são realizadas (claramente demonstrado para o menor $F = 0,021$ quando $R = 6$). Ao aumentar R , torna-se possível obter uma frequência intermédia F_{otm} que preenche os dois requisitos acima citados para uma performance eficiente da simulação (maiores T_R e frequentes trocas entre temperaturas).

A figura 6.12 mostra a mesma análise que fizemos na seção anterior para o modelo BEG com distintos valores de F e $R = 8$. O painel (a) mostram a evolução temporal da densidade ρ a partir de uma configuração inicial totalmente ordenada ($\rho = 1$) para o modelo BEG, com distintos valores de F e $R = 8$. Mais uma vez, a escolha de F_{otm} também garante a convergência mais rápida em direção ao equilíbrio. O painel (b) mostra ρ função de D e diferentes tamanhos do sistema na coexistência de fases. Como na seção anterior, podemos observar que um único conjunto de temperaturas pode ser utilizado para outros valores dos parâmetros de controle, o que nos possibilita caracterizar precisamente o ponto de transição, como previsto pela equação 2.17, considerando tamanhos de sistema pequenos. Finalmente, na parte (c) vemos que a escolha ótima leva a uma excelente concordância com os resultados provenientes dos pesos exatos.

Na figura 6.13 compararmos diferentes conjuntos de temperaturas para o modelo BL, com pesos aproximados, cujos conjuntos de temperaturas são mostrados nas tabelas 6.14 e 6.15 para $R = 3$ e $R = 6$, respectivamente.

F	0, 5	0,35(F_{otm})	0, 1
T_1	0,100	0,100	0,100
T_2	0,183	0,200	0,30
T_3	0,230	0,266	0,40

Tabela 6.14: Conjuntos de $R = 3$ temperaturas , para o modelo BL, considerando frequências distintas F obtidos a partir dos pesos aproximados.

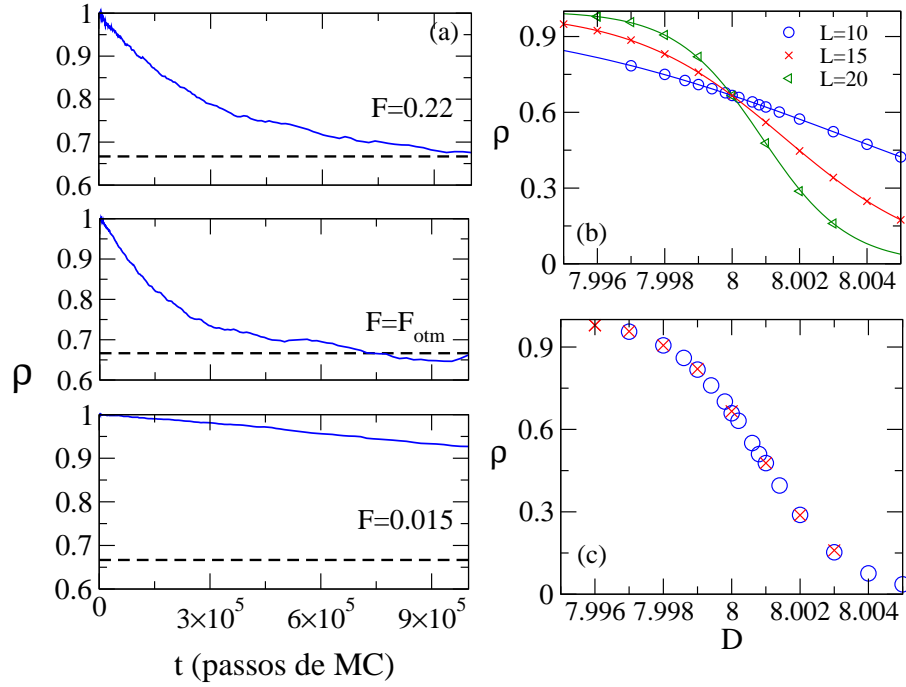


Figura 6.12: (a) ρ versus o tempo t (em passos de Monte Carlo) para o modelo BEG para diferentes valores de F na coexistência de fases e $R = 8$. (b) ρ em função de D para diferentes tamanhos de rede L , as linhas contínuas indicam resultados de ρ obtidos a partir da equação (2.17) e os pontos são resultados de simulação obtidos usando conjunto de temperaturas obtidos com F_{otm} . (c) comparação dos resultados obtidos a partir dos pesos aproximados (círculos) e exatos (estrelas).

F	0, 5	(F_{otm})	0, 1
T_1	0,10	0,10	0,10
T_2	0,183	0,200	0,300
T_3	0,230	0,266	0,400
T_4	0,273	0,322	0,445
T_5	0,312	0,372	0,526
T_6	0,348	0,412	0,670

Tabela 6.15: Conjuntos de de $R = 6$ temperaturas, para o modelo BL, considerando frequências distintas F obtidos a partir dos pesos aproximados.

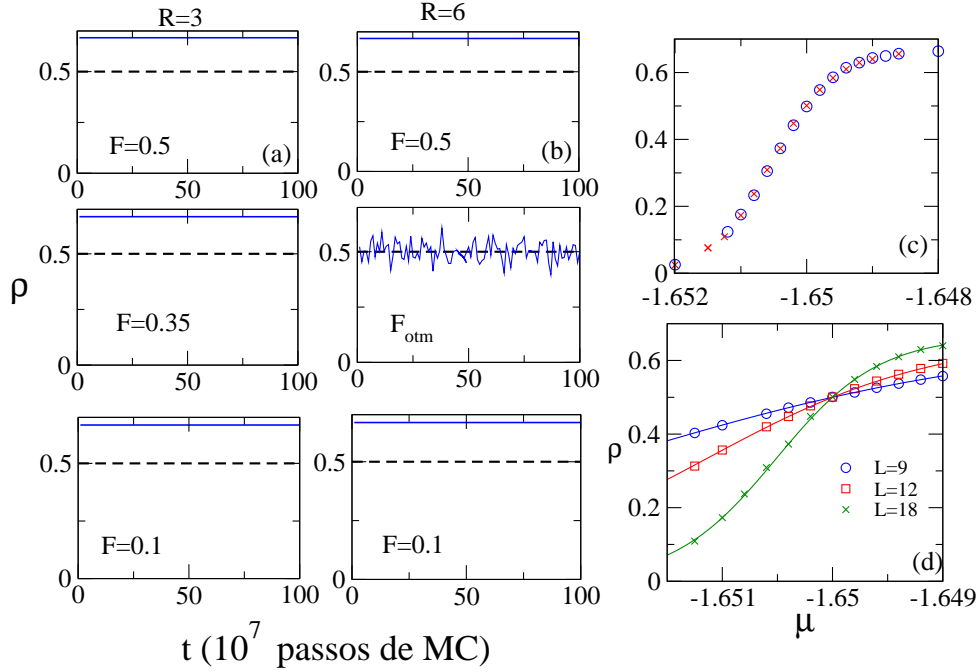


Figura 6.13: Em (a) e (b), ρ em função de t para diferentes valores de F e R na coexistência de fases para o modelo BL. As linhas tracejadas indicam a densidade no estado estacionário $\rho_0 = 1/2$. Em (c) comparamos os resultados obtidos com os pesos exatos (círculos). Em (d) ρ versus μ para diferentes tamanhos do sistema. A linha contínua é obtida usando a equação 2.17.

Confirmando os resultados anteriores, a frequência F_{otm} é obtida somente através do aumento do número de réplicas R (painéis (a) e (b)), com resultados equivalentes com os pesos exatos (painel (c)). Tal como para o modelo BEG, o mesmo conjunto de temperaturas pode ser utilizado para diferentes valores do parâmetro de controle e tamanhos do sistema (painel (d)), cuja concordância com os resultados provenientes dos pesos exatos (painel (c)) é excelente.

Portanto, resultados para dois modelos sugerem uma maneira simples e eficiente de utilizarmos o ST com pesos exatos para o estudo de transições descontínuas.

6.3 Conclusões

Em suma, na primeira parte apresentamos um método simples e apropriado para determinar o conjunto de temperaturas que otimizem as simulações com o algoritmo ST. Na segunda parte estudamos com detalhes uma abordagem aproximada para obtenção dos pesos, tendo em vista que, em muitos casos, o cálculo dos pesos é uma tarefa complicada. Estabelecemos as condições nas quais os pesos aproximados podem ser utilizados de uma forma apropriada, de forma a proporcionarem resultados equivalentes aos obtidos pelos pesos exatos e outras metodologias.

Capítulo 7

Algoritmo Replica-Exchange Wang-Landau (REWL)

O algoritmo Wang-Landau [12] é um método de Monte Carlo usado para obter a densidade de estados (DOS) do sistema. Na sua versão original, dinâmica da simulação gera um histograma ‘plano’ em função da energia, de modo que a simulação não fique presa em estados metaestáveis. O REWL é uma generalização do algoritmo WL para computação paralela. Com essa abordagem torna-se possível executar a simulação usando múltiplas unidades de processamento (CPUs) e para acelerar a obtenção da densidade de estados. Essa é uma característica apreciável principalmente quando o cálculo da DOS como função de mais de um parâmetro faz-se necessário e para sistemas grandes.

Apesar de a DOS em função da energia ser suficiente para fornecer informações sobre muitos sistemas, há um certo número de propriedades físicas e sistemas para os quais a investigação depende de uma densidade de estados em função de mais parâmetros [17, 47, 61]. Assim, nesta parte do trabalho, estendemos o método REWL [19, 20, 21] para explorar um espaço de parâmetros de dimensão superior. Consideramos o modelo de Ising bidimensional para realizar um passeio aleatório no espaço energia versus magnetização e obter a DOS conjunta. O gerador de números pseudo aleatórios *R1279* [1] foi usado nas as simulações deste capítulo.

7.1 Algoritmo Wang-Landau bidimensional

Neste estudo exploratório consideramos o modelo de Ising bidimensional, para o qual a DOS em função da energia $g(E)$ é conhecida exatamente [64]. Vale a pena enfatizar que, para o modelo em uma rede de tamanho 16×16 , o cálculo da DOS em função da energia e magnetização $g(E, M)$ custara 10^3 vezes o tempo gasto para calcular a DOS em função apenas da energia. Isso pode ser entendido levando-se em conta que, para esse tamanho de rede, $g(E)$ envolve números da ordem de 10^2 inteiros, enquanto que $g(E, M)$ envolve números da ordem de 10^5 inteiros.

Um exemplo do espaço de fase desse modelo em uma rede de tamanho 8×8 está ilustrado na figura 7.1. Podemos observar que o espaço de fases, como uma função de E e M , apresenta cúspides e regiões vazias, sem configurações possíveis. Simulações neste espaço de parâmetros podem ser complicadas porque, dependendo do método de amostragem utilizado, as regiões extremas do diagrama, com energia mais baixas e mais alta, são amostradas com pouca frequência. Além disso, a região vazia entre cúspides pode ser difícil de ser contornada, fazendo com que a simulação não forneça uma amostragem uniforme do espaço de fase.

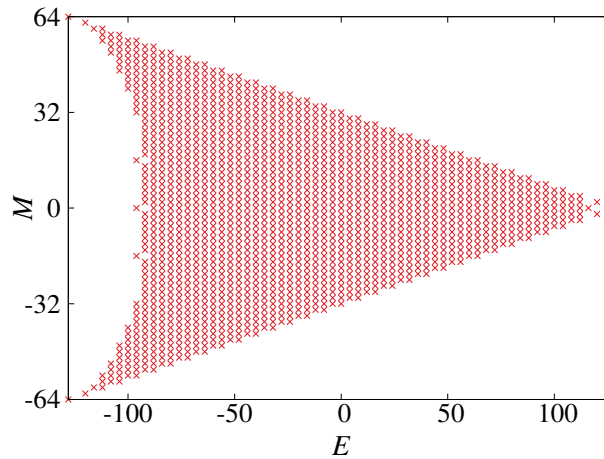


Figura 7.1: Espaço de fase do modelo de Ising bidimensional na rede quadrada com tamanho linear $L = 8$. O estado de mínima energia é duplamente degenerado, com todos os spins apontando na mesma direção, e o estado de máxima energia corresponde ao alinhamento antiparalelo de todos os spins.

Tomando o modelo de Ising ferromagnético como exemplo, uma amostragem com o algoritmo WL no espaço de fase da energia e magnetização, emprega um passeio aleatório bidimensional por todo o intervalo de E e M . No processo um caminhante aleatório (*random walker*), acumula histogramas dos estados visitados $h(E, M)$ e da densidade de estados conjunta $g(E, M)$. No início da simulação $h(E, M) = 0$, $g(E, M)$ igual a uma constante (geralmente 1).

Considerando $A'(E', M')$ e $A''(E'', M'')$, respectivamente, as configurações de spins atual e de tentativa do sistema, a probabilidade da configuração tentativa ser aceita é dada por

$$P(A' \rightarrow A'') = \min \left[1, \frac{g(E', M')}{g(E'', M'')} \right]. \quad (7.1)$$

Se $A''(E'', M'')$ é aceito, a densidade de estados $g(E'', M'')$ é ajustada pelo fator de modificação $f > 1$, ou seja, $g(E'', M'') \rightarrow g(E'', M'') \times f$; e o histograma é atualizado com $h(E'', M'') \rightarrow h(E'', M'') + 1$. Se a configuração tentativa não for aceita, as atualizações são feitas com $g(E', M') \rightarrow g(E', M') \times f$ e $h(E', M') \rightarrow h(E', M') + 1$. Um passo em Monte Carlo é definido como $L \times L$ tentativas de mudar a configuração, sendo L o tamanho linear da rede.

O caminhante aleatório prossegue tentando novas configurações de spin até que $h(E, M)$ se torne uma distribuição razoavelmente plana (*flat*). Aqui o histograma é considerado *flat* se $h(E, M)$, apara todos os valores possíveis de E e M , não for menor que 80% do valor médio $\langle h(E, M) \rangle$. Neste ponto, a iteração atual é finalizada e o histograma é reinicializado. A próxima iteração começa com um f menor, reduzido de acordo com uma regra pré-definida (por exemplo, $f \rightarrow \sqrt{f}$). Mais iterações são realizadas até que o fator de modificação atinja um valor final $f_{\text{final}} \approx 1$, de modo que o balanço detalhado seja restaurado [62] (aqui usamos $f_{\text{final}} = \exp(10^{-8})$). A densidade de estados não é reinicializada a cada iteração e, no final da simulação, é esperado que $g(E, H)$ tenha convergido para o seu valor real com uma precisão proporcional a $\sqrt{f_{\text{final}}}$. Na pratica usa-se $\ln[g(E, H)]$ no programa, pois durante a simulação $g(E, H)$ torna-se um valor muito grande (não sendo possível representa-lo como um número de dupla precisão).

7.2 Replica-Exchange Wang-Landau em duas dimensões

O REWL [19] é indiscutivelmente a tentativa mais bem sucedida de paralelização desse método de simulação. Nessa abordagem, múltiplos *random walkers* independentes (e consequentemente vários CPUs) podem ser empregados para amostrar pedaços do espaço de fase. Contudo a implementação do algoritmo é bastante direta, consistindo de apenas três simples modificações em relação ao algoritmo WL padrão.

A primeira delas consiste em subdividir o espaço de fase em menores subespaços (janelas) sobrepostos, como mostrado esquematicamente na figura 7.2. Para simplificar foram feitas divisões apenas ao longo do eixo de energia, e os subespaços foram artificialmente deslocados verticalmente na ilustração para maior clareza. Dentro de cada subespaço, um ou mais caminhantes aleatórios independentes realizam amostragens usando o algoritmo WL padrão e mantêm seus respectivos vetores com independente $g(E, M)$ e $H(E, M)$.

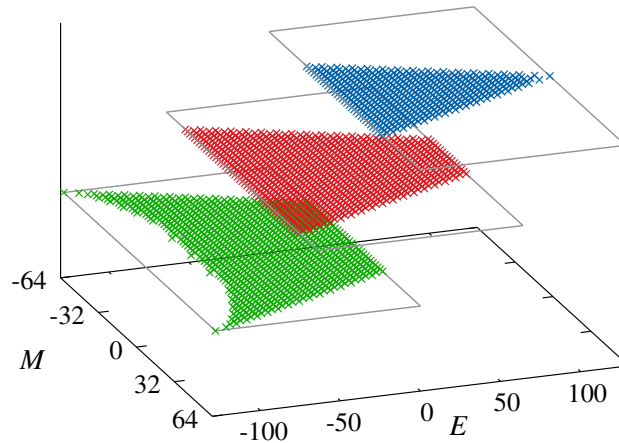


Figura 7.2: Exemplo de divisão do espaço de parâmetros em subespaços sobrepostos de tamanhos iguais. As janelas de energia foram deslocadas para cima progressivamente para melhor visualização.

No início da simulação todos pedaços do espaço de fase possuem uma configuração de spins aleatória, e uma simulação previa pode ser usada para definir a configuração inicial de cada *walker* em seu respectivo pedaço. A caminhada aleatória em cada subespaço (subprocesso) é interrompida quando os *walkers* atigem a configuração de spins que o ‘localize’ dentro do espaço de fase delimitado. É importante ressaltar que toda vez que o algoritmo tenta gerar uma configuração fora do intervalo de E delimitado, esta é rejeitada e o estado atual é ‘contado’ novamente em $h(E, M)$ e $g(E, M)$. Na referência [63] é mostrado que essa maneira de atualizar o histograma e a DOS evita erros sistemáticos nas bordas, artificialmente delimitadas, do subespaço.

A segunda modificação em relação ao algoritmo WL padrão consiste em propor troca de configurações entre dois caminhantes em janelas adjacentes. Aqui as trocas são propostas depois de um número predeterminado de passos de Monte Carlo, e os pares de caminhantes são escolhidos aleatoriamente. Se ambos os caminhantes em um par não estiverem em uma região de sobreposição entre os subespaços, a troca de configuração não será tentada. No entanto, se os pares de *walkers* estão na região de sobreposição, a troca de configurações entre os caminhantes i e j será aceita com a probabilidade:

$$P_{\text{RE}} = \min \left[1, \frac{g_i(E(X), M(X))}{g_i(E(Y), M(Y))} \frac{g_j(E(Y), M(Y))}{g_j(E(X), M(X))} \right], \quad (7.2)$$

onde X e Y denotam, respectivamente, as configurações de spin dos *walkers* i e j antes da troca. Note que P_{RE} satisfaz a condição de balanço detalhado. Todos os caminhantes (em todas as regiões) passam para a próxima iteração ao mesmo tempo, e a simulação paralela termina quando o fator de modificação para cada caminhante alcança f_{final} .

Nesse estágio da simulação, cada caminhante é deixado com um fragmento de $g(E, M)$, como mostrado na figura 7.3. Assim a terceira modificação, em relação ao algoritmo WL, a ser considerada nas simulações com o REWL é a maneira de combinar todos os fragmentos para recuperar $g(E, M)$ ao longo de todo o espaço de fase.

Seguindo a referência [22] aqui usaremos inverso da entropia microcanônica ($\beta(E) = d \ln[g(E)]/dE$) no procedimento para obtenção da DOS em todo o intervalo. Isso garante que não existe pontos não-diferenciáveis em $\beta(E)$, o que poderia levar a picos artificiais nas quantidades termodinâmicas, tais como calor específico e susceptibilidade.

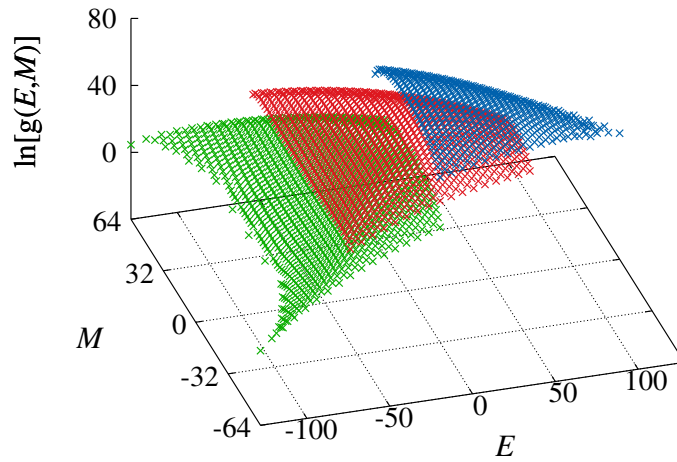


Figura 7.3: Fragmentos finais da $g(E, M)$ para o modelo de Ising bidimensional na rede quadrada 8×8 . As superfícies de DOS conjuntas foram progressivamente deslocadas para cima para melhor visualização.

Para fazer isso, primeiro somamos sobre a magnetização e obtemos a densidade de estados em função da energia:

$$g(E) = \sum_M g(E, M), \quad (7.3)$$

como mostrado na figura 7.4. Então, calcula-se a derivada de $\ln[g(E)]$ como uma função de E e encontra-se um ponto E_{\min} , correspondente a menor distância entre um par de curvas. Este ponto E_{\min} é usado para combinar as duas superfícies vizinhas

$$g(E, M) = \begin{cases} g_i(E, M), & \text{if } E < E_{\min}, \\ g_j(E, M), & \text{if } E \geq E_{\min}. \end{cases} \quad (7.4)$$

onde i e j são, respectivamente, os caminhantes no intervalo de energia de menor e maior energia, e $g_j(E, M)$ é reescalado com $g(E, M)$ para o j -ésimo caminhante. Isto é, os pares de superfícies de DOS vizinhas são igualados em $g(E_{\min}, M)$ e as partes supérfluas são eliminadas resultando em uma superfície de $g(E, M)$ correspondente a todo o espaço de parâmetros, como mostrado na figura 7.5.

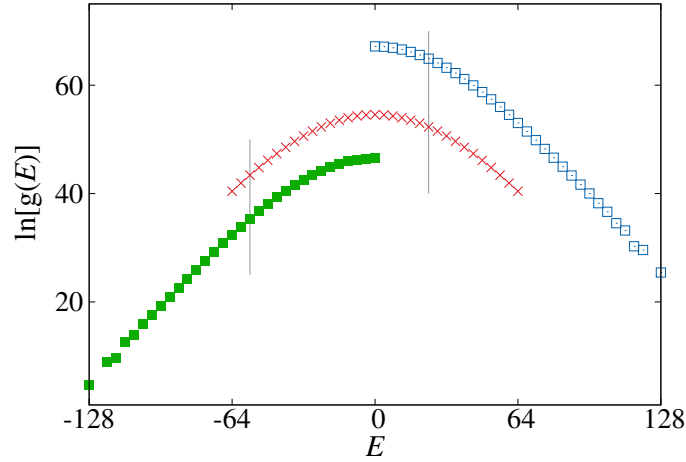


Figura 7.4: Fragmentos da $g(E)$ obtida por uma soma sobre o eixo da magnetização (equação 7.3). As linhas verticais indicam os pontos E_{\min} para combinar as superfícies de DOS. E_{\min} é determinado como o ponto com diferença mínima nos inversos das temperaturas microcanônicas dos dois fragmentos da DOS. Veja o texto para mais detalhes.

Em princípio, outras formas de combinar a DOS bidimensional poderiam ser aplicadas [21, 65] e outras maneiras de dividir o espaço de fase podem ser desejadas para aumentar o desempenho da simulação [19]. Por exemplo, pode-se estar interessado em dividir a magnetização em vez do intervalo de energia, ou dividir tanto o intervalo de energia quanto o de magnetização. Neste caso, ambas as dimensões do espaço de fase de sobreposição terão que ser analisadas, uma de cada vez, para encontrar os pontos E_{\min} e M_{\min} relacionados. Além disso, uma vez que vários caminhantes podem ser usados para amostrar cada subespaço ao mesmo tempo, é possível empregar técnicas como *jackknifing* ou *bootstrapping* para calcular os erros estatísticos a partir de uma única simulação.

7.3 Resultados para o modelo de Ising bidimensional

A partir das simulações para o modelo de Ising bidimensional, examinamos a generalização da abordagem REWL para dimensões maiores e a precisão do algoritmo. Foram realizados passeios aleatórios no espaço de fase da energia versus magnetização nas simulações com os algoritmos WL e REWL com fator de modificação $f_{\text{final}} = \exp(10^{-8})$. Adotamos o critério de percentagem para inferir sobre a uniformidade do passeio aleatório, i. e., consideramos o histograma plano se todos os estados em $H(E, M)$ não são menores do que 80% da média do histograma.

Para as simulações com o REWL, dividimos o espaço de parâmetros em janelas de tamanhos iguais com valores restritos de E e irrestrito M . Usamos uma sobreposição constante de 50% entre os subspaços e vários caminhantes aleatórios para estimar a DOS conjunta dentro de cada subspaço. A figura 7.5 mostra a DOS resultante que é obtida em poucas horas por 9 unidades de processamento (o intervalo de energia é dividido em 3 janelas com três caminhantes por janela).

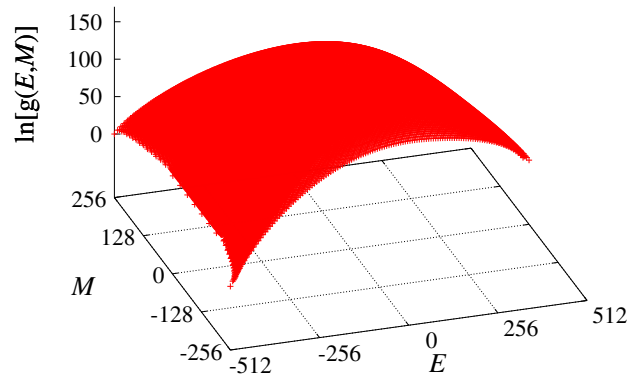


Figura 7.5: Logaritmo da DOS generalizada para o modelo de Ising na rede quadrada com tamanho linear $L = 16$, obtido usando o algoritmo REWL bidimensional.

Uma amostragem equivalente com o algoritmo WL, para o qual o espaço de parâmetros bidimensional inteiro é percorrido por um só caminhante (em uma unidade de processamento), a simulação demora vários dias para ser concluída.

Para comparar a DOS obtida a partir das simulações com WL e com REWL, indicadas respectivamente por $g_{\text{WL}}(E, M)$ e $g_{\text{REWL}}(E, M)$, calculamos a diferença relativa:

$$\Delta_{\text{diff}}(E, M) = \frac{|g_{\text{WL}}(E, M) - g_{\text{REWL}}(E, M)|}{\bar{g}(E, M)}, \quad (7.5)$$

onde $\bar{g}(E, M) = (g_{\text{WL}}(E, M) + g_{\text{REWL}}(E, M))/2$.

A diferença relativa é mostrada na figura 7.6 como uma escala de cores. Em todo o espaço de fase, não há nenhum sinal aparente de erros sistemáticos devido à combinação dos subespaços.

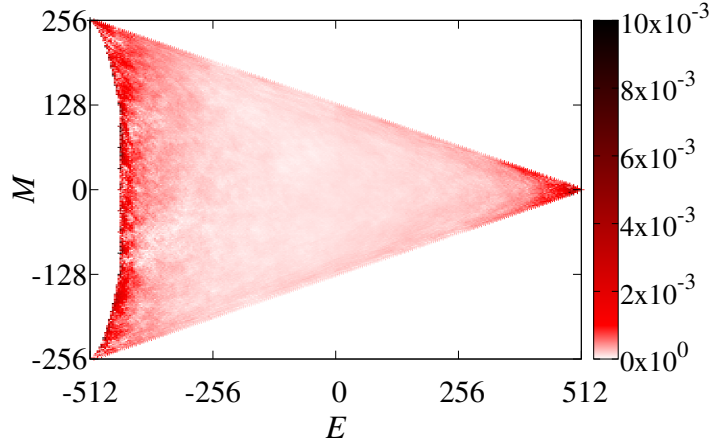


Figura 7.6: Diferença relativa entre a DOS generalizada obtida a partir da amostragem do espaço de fase com os algoritmos WL e REWL.

A ordem de grandeza da diferença relativa é comparável aos erros relativos (como mostrado na fig 7.7); ambos compartilham o mesmo comportamento, ou seja, apresentam valores maiores da diferença relativa nas bordas de energia inferiores e superiores. Isso é devido à dificuldade em amostrar essas regiões.

Para verificar a acurácia do algoritmo, calculamos $g(E)$, usando a equação 7.3), para que possamos comparar com os resultados exatos. A figura 7.7 mostra o logaritmo da DOS obtida usando 3 caminhantes por janela de uma simulação com o REWL juntamente com os valores exatos.

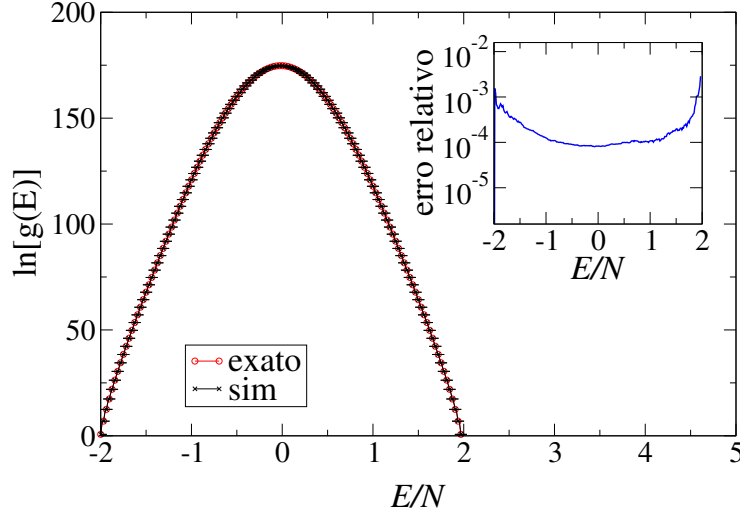


Figura 7.7: A comparação da densidade de estados obtida da amostragem com o algoritmo REWL e os resultados exatos na rede quadrada de tamanho linear $L = 16$ (os erros relativos são mostrados no gráfico em inserção).

O erro relativo mostrado na inserção é calculado em comparação com resultados exatos, como:

$$\mathcal{E}(E) = \frac{|g_{\text{REWL}}(E) - g_{\text{exato}}(E)|}{g_{\text{exato}}(E)}, \quad (7.6)$$

sendo $g_{\text{REWL}}(E)$ obtido a partir das simulações usando o algoritmo REWL, e $g_{\text{exato}}(E)$ obtido da referência [64]. Podemos ver que os resultados obtidos a partir de nossas simulações concordam com as soluções analíticas.

A figura 7.8 mostra os erros relativos para as simulações empregando 2 caminhantes por janela e 20 caminhantes por janela, respectivamente. Observa-se que o aumento do número de caminhantes, que atualizam a DOS independentemente, diminui os erros de amostragem correspondente.

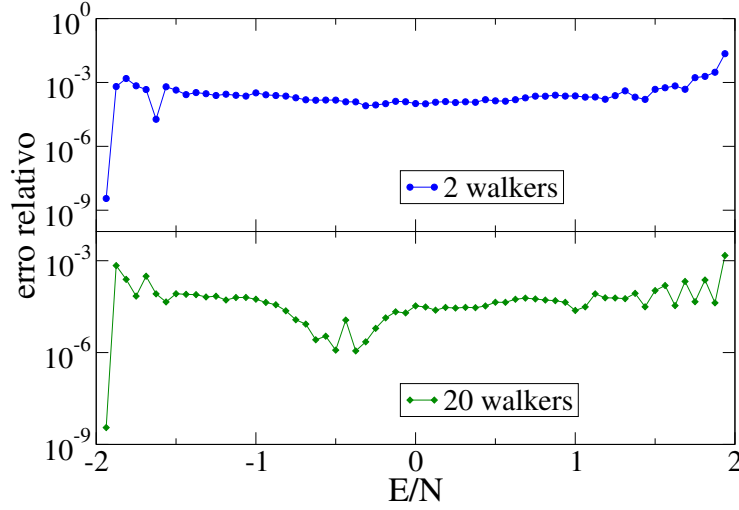


Figura 7.8: Erros relativos em uma rede quadrada de tamanho linear $L = 8$ usando 2 caminhantes por janela (painel superior) e 20 caminhantes por janela (painel inferior), respectivamente.

7.4 Conclusões

Implementamos uma versão em duas dimensões do algoritmo Replica-Exchange Wang-Landau para determinar a densidade de estados conjunta $g(E, M)$ do modelo de Ising bidimensional em uma rede quadrada. A densidade de estados generalizada no espaço de parâmetros bidimensional, obtida por combinação de $g(E, M)$ dos diversos subespaços amostrados, está de acordo com os resultados obtidos usando o algoritmo Wang-Landau convencional sobre o espaço de parâmetros em duas dimensões. Nenhuma descontinuidade, devido à paralelização e procedimentos de junção das DOS dos diferentes subespaços, foi observada na densidade de estados final. As simulações também mostraram que o erro estatístico podem ser reduzidos, empregando múltiplos caminhantes aleatórios por subespaço. Semelhante ao método REWL como função da energia [19], a aplicação do algoritmo REWL multidimensional é muito eficiente e se adapta ao número de CPUs. Assim, ele pode ser usado para estudar sistemas muito maiores do que seria possível usando um método WL serial.

Capítulo 8

Conclusões

Nesta tese estudamos diferentes algoritmos de Monte Carlo usados no contexto de transições de fase. Mais especificamente, estudamos dois métodos distintos de algoritmos, denominados o algoritmo Simulated-Tempering (ST) e o algoritmo replica-Exchange Wang-Landau (REWL), respectivamente para o uso em computação serial e paralela. Ambos são abordagens híbridas que incorporam as principais características dos algoritmos *Parallel-Tempering* (PT) e Metropolis no caso do ST, e também o PT e Wang-Landau (WL), no caso do REWL.

Nas simulações com o ST, exploramos a performance do algoritmo para o estudo das transições de fase em dois modelos denominados BEG e BL, que apresentam transições de fase descontínuas a baixas temperaturas, aspecto no qual concentramos nossas análises. Em comparação com o PT, a principal vantagem do ST é dispensar o uso de computação paralela. Apesar das simulações convergirem mais rápido, elas exigem trocas entre temperaturas não adjacentes, o que não se mostrou necessário nas simulações com o ST. Isso constitui uma vantagem do ST. Outra vantagem decorre do fato de suas frequências de troca serem maiores que aquelas encontradas no PT, ou seja, as trocas são mais frequentemente realizadas no ST do que no PT, para um mesmo conjunto de temperaturas.

Tendo em vista o papel fundamental do conjunto de temperaturas, analisamos sua influência no algoritmo e propusemos um novo protocolo para determinar um conjunto de temperaturas que otimizem as simulações. Esse

procedimento, denominado FFTT usa o conceito de frequência fixa de troca entre as temperaturas e se mostrou superior as demais metodologias. Outra vantagem em usar a FFTT é o fato de que nessa abordagem o número de temperaturas no conjunto e valor da temperatura extrema máxima não precisam ser determinados arbitrariamente.

Na última parte dessa análise aplicamos o critério de FFTT para determinar um conjunto ótimo de temperaturas para o ST com pesos aproximados e analisamos os limites dessa abordagem e estabelecemos as condições nas quais seu desempenho é melhorado. Observamos que na abordagem aproximada é necessário um conjunto maior de temperaturas, em comparação com as simulações com pesos exatos, mas nesse limite, um conjunto apropriado pode ser encontrado usando o critério similar ao FFTT, que propusemos para os pesos exatos.

Nas simulações com o algoritmo REWL consideramos um passeio aleatório no espaço de energia e magnetização do modelo de Ising bidimensional. A versão multidimensional apresentou as mesmas características do algoritmo REWL em uma dimensão, isto é, escalabilidade com o número de unidades processadoras. Assim, nessa abordagem é possível dividir o espaço de parâmetros do sistema a ser simulado em várias partes. A dinâmica do algoritmo possibilita executar um passeio aleatório ao longo de todo o espaço de fase, assegurando a ergodicidade da simulação.

Trabalhos anteriores, em que foi implementado um esquema semelhante de simulação paralela sem usar troca de configurações entre subespaços adjacentes, e com uma maneira diferente de combinar o resultado das amostragens, levou a descontinuidade na densidade de estados (DOS) final. Os resultados das simulações com o REWL multidimensional, indicam que o algoritmo, juntamente com uma maneira eficiente de combinar os resultados da amostragem dos diferentes subespaços, é capaz de superar tal dificuldade. Isso nos permite a exploração de sistemas maiores e também de espaço de parâmetros com mais variáveis.

Possíveis extensões do nosso trabalho incluem a aplicabilidade do ST para sistemas com diagramas de fase mais complexos, dentre eles sistemas poliméricos ou sistemas contínuos. Além disso, uma vez que desenvolvemos uma metodologia simples e geral, podemos estudar sistemas cujo comportamento

é ainda conhecido apenas por meio de aproximações do tipo campo médio. Também podemos estender as idéias do algoritmo REWL para sistemas cuja densidade de estados ainda não é precisamente calculada, dentre eles modelo de Potts com altos valores de q e ainda sistemas poliméricos e contínuos.

Bibliografia

- [1] LANDAU, D. P.; BINDER, K. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. New York: Cambridge University Press, 2009.
- [2] NEWMAN, E. M. J. ; BARKEMA, G. T. *A Guide to Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. New York: Oxford University Press, 1999.
- [3] SALINAS, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. São Paulo: EDUSP, 2005.
- [4] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.; ROSENBLUTH, M.; TELLER, A.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.* v.21, p.1087, 1953.
- [5] STALEY, H. E. . *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. New York: Oxford University Press, 1971.
- [6] SWENDSEN, R. H.; WANG, J. S. Nonuniversal Critical Dynamics in Monte Carlo Simulations. *Phys. Rev. Lett.* v.86, p.86, 1987.
- [7] WOLFF, U. Collective Monte Carlo Updating for Spin Systems. *Phys. Rev. Lett.* v.62, p.361, 1989.
- [8] BERG, B.A.; NEUHUS, T. Multicanonical algorithms for first order phase transitions *Phys. Lett. B* 267, p. 249, 1991.
- [9] BERG, B. A.; NEUHAUS, T. *Multicanonical ensemble: A new approach to simulate first-order phase transitions*. *Phys. Rev. Lett.* 68, p. 9, 1992.

-
- [10] HUKUSHIMA, K. ; NEMOTO, K. Exchange Monte Carlo Method and Application to Spin Glass Simulations. *Soc. Jpn.* v.65, p.1604, 1996.
- [11] MARINARI, E.; PARISI, G. Simulated Tempering: a New Monte Carlo Scheme. *Europhys Lett.* v.19, p.451, 1992.
- [12] WANG, F.G., E LANDAU, D.P. Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States. *Phys. Rev. Lett.* 86, 2001.
- [13] RATHORE, N; de PABLO, J. J. Monte Carlo simulation of proteins through a random walk in energy space *J. Chem. Phys.* **116**, p. 7225, 2002.
- [14] YAMAGUCHI, C.; KAWASHIMA, N. Combination of improved multibondic method and the Wang-Landau method *Phys. Rev. E* **65**, p. 056710, 2002.
- [15] TAYLOR, M. P.; Paul W and Binder K Phase transitions of a single polymer chain: A Wang-Landau simulation study. *J. Chem. Phys.* **131**, p. 114907, 2009
- [16] WÜST, T.; LANDAU, D. P. Versatile approach to access the low temperature thermodynamics of lattice polymers and proteins. *Phys. Rev. Lett.* **102** p. 178101, 2009.
- [17] ZHOU, C.; SCHULTHESS, T.C.; TORBRÜGGE, S.; LANDAU, D. P. Wang-Landau Algorithm for Continuous Models and Joint Density of States *Phys. Rev. Lett.* **96**, p. 120201, 2006.
- [18] WÜST, T. LI, Y.W.; LANDAU, D.P. Unraveling the Beautiful Complexity of Simple Lattice Model Polymers and Proteins Using Wang-Landau Sampling. *J. Stat. Phys.* v. 144: p.638, (2011)
- [19] VOGEL, T., Li, Y. W.; WÜST, T.; LANDAU, D. P. Generic, Hierarchical Framework for Massively Parallel Wang-Landau Sampling. *Phys. Rev. Lett.* **110**, p. 210603, 2013.
-

-
- [20] VOGEL, T.; Li, Y. W.; WÜST, T.; LANDAU, D. P. Scalable replica-exchange framework for Wang-Landau sampling *Phys. Rev. E* **90**, p. 023302, 2014.
- [21] Li, Y. W.; VOGEL, T.; WÜST, T.; LANDAU, D. P. A new paradigm for petascale Monte Carlo simulation: Replica exchange Wang?Landau sampling. *J. Phys.:Conf. Ser.* **510**, p. 012012, 2014.
- [22] VOGEL, T.; Li, Y. W.; WÜST, T.; LANDAU, D. P. Exploring new frontiers in statistical physics with a new, parallel Wang-Landau framework. *J. Phys.:Conf. Ser.* **487**, p. 012001, 2014.
- [23] ISING, E. Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. *Z. Physik* v.31, p.253, 1925.
- [24] YEOMANS, J. M. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. New York: Oxford University Press, 1992.
- [25] UZUNOV, D. I. *Introduction to the theory of critical phenomena*. Singapore: World Scientific, 1993.
- [26] FIORE, C. E. ; da LUZ, M. G. E. General Approach for Studying First-Order Phase Transitions at Low Temperatures . *Phys. Rev. Lett.* v.107, p.230601, 2011.
- [27] BORGS, C. ; KOTEEK, R. A Rigorous Theory of Finite-Size Scaling at First-Order Phase Transitions. *J Sta. Phys. Rev.* v.61, p.79-119, 1990 .
- [28] BARBER, M. N.; *PHASE TRNSITIONS*, Vol. 8. London: Academic Press, 1983.
- [29] ONSAGER, L. Crystal statistics I. A two dimensional model with an order disorder transition. *Phys. Rev.* v.65, p.117, 1944 .
- [30] FERRENBURG, A. M. E SWENDSEN, R. H. New Monte Carlo technique for studying phase transitions. *Phys. Rev. Lett.* 61, p. 2635, 1988.
-

-
- [31] FERRENBURG, A. M. E SWENDSEN, R. H. and references given in the erratum *Phys. Rev. Lett.* 63, p. 1658, 1989 (E).
- [32] FERRENBURG, A. M. E SWENDSEN, R. H. Optimized Monte Carlo data analysis. *Phys. Rev. Lett.* 63, p. 1195, 1989.
- [33] BLUME, M. Theory of the First-Order Magnetic Phase Change in UO_2 . *Phys. Rev.* v.141, p.517, 1966.
- [34] CAPEL, H. W. On the possibility of first-order phase transitions in Ising systems of triplet ions with zero-field splitting. *Physica* v.32, p.966, 1966.
- [35] HOSTON, W.; BERKER, A. N. Multicritical Phase Diagrams of the Blume-Emery-Griffiths Model with Repulsive Biquadratic Coupling. *Phys. Rev. B* v.67, p.1027, 1991.
- [36] BELL, G. M.; LAVIS, D. A. Two-dimensional bonded lattice fluids II. Orientable molecule model. *J. Phys. A* v.3, p.568, 1970.
- [37] FIORE, C. E.; SZORTYKA, M. M.; BARBOSA, M. C.; HENRIQUES, V. B. Liquid polymorphism, order-disorder transitions and anomalous behavior: A Monte Carlo study of the Bell-Lavis model for water. *J. Phys. Chem.* v.131, p.164506, 2009.
- [38] BLUME, M.; EMWRY, V. J.; GRIFFITHS, R. B. Ising model for the λ transition and phase separation in He^3 - He^4 mixtures. *Phys. Rev. A* 4, p. 1071, 1971.
- [39] LAJZERWICZ, J.; SIVARDIÈRE, J. Spin-1 lattice-gas model. I. Condensation and solidification of a simple fluid. *Phys. Rev. A* 11, p. 2079, 1975.
- [40] SIVARDIÈRE, J.; LAJZERWICZ, J. Spin-1 lattice-gas model. II. Condensation and phase separation in a binary fluid. *Phys. Rev. A* 11, p. 2090, 1975.
- [41] SIVARDIÈRE, J.; LAJZERWICZ, J. Spin-1 lattice-gas model. III. Tricritical points in binary and ternary fluids. *Phys. Rev. A* 11, p. 2101, 1975.
-

-
- [42] NEWMAN, K. E.; DOW, J. D. Zincblende-diamond order-disorder transition in metastable crystal-line $(\text{GzAs})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ alloys. *Phys. Rev. B* v. 27, p. 7495, 1983.
- [43] ANDELLMAN, D. Chiral Discrimination and Phase Transitions in Langmuir Monolayers. *Am. Chem. Soc.* v. 111, p. 6536, 1989.
- [44] PELIZZOLA, A.; PRETTI, M. e SCALAS, E. Heterochirality in Langmuir monolayers and antiferromagnetic Blume-Emery-Griffiths model. *J. Chem. Phys.* v. 112, p. 8126, 2000.
- [45] BEALE, P. D. Finite-size scaling of the two dimensional Blume-Capel model. *Phys. Rev. B* v. 33, p. 1717, 1986.
- [46] PLASCAK, J. A. ; XAVIER, J. C. ; ALCARAZ, F. C. ; LARA, D. P. . The critical behaviour of the spin-3/2 Blume-Capel model in 2d. *Phys. Rev. B* v. 57, p. 11575, 1998.
- [47] SILVA, C. J.; CAPARICA, A. A.; PLASCAK, J. A. Wang-Landau Monte Carlo simulation of the Blume-Capel model. *Phys. Rev. E* v. 73: p.036702, 2006.
- [48] FIORE, C. E. Comparing different protocols of temperature selection in the parallel tempering method. *J. Chem. Phys.* v. 135: p.114107, 2011.
- [49] BINDER, K.; KOB, W. *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics*. Singapore: World Scientific, 2005.
- [50] SKOLNICK, J.; e KOLINSKI, A. Computational studies of protein folding. *Comput. Sci. Eng.* v. 3: p.40 , 2001.
- [51] FIORE, C. E. First-order phase transitions: A study through the parallel tempering method. *Phys. Rev. E* v.78, p.041109, 2008.
- [52] NAGAI, T. e OKAMOTO, Y. Simulated tempering and magnetizing: Application of two-dimensional simulated tempering to the two-dimensional Ising model and its crossover. *Phys. Rev. E* v.86, p.056705, 2012.
-

-
- [53] PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. Numerical Recipes in Fortran: the art of scientific computing, volume 1. Cambridge University Press, New Delhi, 2nd edition, 2000.
- [54] FIORE, C. E.; DA LUZ, M. G. E. A simple protocol for the probability weights of the simulated tempering algorithm: Applications to first-order phase transitions. *J. Chem. Phys.* v. 133, p.2244102 , 2007.
- [55] PARK, S.; PANDE, V. S. Choosing weights for simulated tempering. *Phys. Rev. E* v.76, p.016703 , 2007.
- [56] SABO, D.; MEUWLY, M.; FREEMAN, L. D.; DOLL, J. D. A constant entropy increase model for the selection of parallel tempering ensembles. *J. Chem. Phys. B* v. 128, p.174109, 2008.
- [57] VALENTIM, A; LUZ, M.G.E. e FIORE, C.E. Determining efficient temperature sets for the simulated tempering method. *Com. Phys. Comm.* v. 185: p. 2046-2055, 2014.
- [58] SAUERWEIN, A; DE OLIVEIRA M. J. Entropy of spin models by the Monte Carlo method. *Phys. Rev. B* v. 52, p.3060, 1995.
- [59] PREDESCU, C.; PREDESCU, M.; CIOBANU, C. V. The incomplete beta function law for parallel tempering sampling of classical canonical systems. *J. Chem. Phys.* v. 120, p.4119, 2004.
- [60] HOHEMBERG, P. C.; e HALPERING, N. *Theory of Dynamical Critical Phenomena*, v. 49, p.435, 1977.
- [61] TSAI, S. -H.; WANG, F.; LANDAU, D. P. TWO-DIMENSIONAL WANG-LANDAU SAMPLING OF AN ASYMMETRIC ISING MODEL. *Int. J. Mod. Phys. C* **20**, p.1357, 2009.
- [62] ZHOU, C.; WANGBHATT, R.N. Understanding and improving the Wang-Landau algorithm. *Phys. Rev. E* **72**, p.025701, 2005.
-

-
- [63] SCHULZ, B. J.; BINDER, K.; MÜLLER, M.; LANDAU, D. P. Avoiding boundary effects in Wang-Landau sampling. *Phys. Rev. E* **67**, p. 067102, 2003.
- [64] BEALE, P. D. Exact Distribution of Energies in the Two-Dimensional Ising Model. *Phys. Rev. Lett.* **76**, p.78, 1996.
- [65] SUGITA, Y.; OKAMOTO, Y.; Replica-exchange multicanonical algorithm and multicanonical replica-exchange method for simulating systems with rough energy landscape. *Chem. Phys. Lett.* **329**, p.261, 2000.
- [66] BOUABCI, M. B.; CARNEIRO, C. E. I. Eliminating Metastability in First-Order Phase Transitions. *Phys. Rev. B* v.54, p.359, 1996.
- [67] FIORE, C. E.; CARNEIRO, C. E. I. Obtaining pressure versus concentration phase diagrams in spin systems from Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. E* v.76, p.021118, 2007.
- [68] FIORE, C. E. e DA SILVA, C. J. Equivalence between microcanonical ensembles for lattice models. *Com. Phys. Comn.* 184, p. 1426, 2013.
-